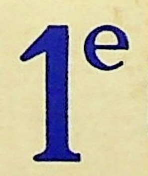
J. LAMIRAND M. JOYAL

CHIMIE

PROGRAMMES 1957

CLASSES DE  SÉRIES A, A' & B

MASSON et Cie

CHIMIE

CLASSES DE
1ère

Séries A, A' et B

A LA MÊME LIBRAIRIE

CLASSES DE 1re

Littérature française : Histoire littéraire. Textes choisis. XVIIIe, XIXe et XXe siècles, par P. MARTINO et J. CAILLAT.

Les débuts de l'époque contemporaine (1789-1851), par P. HALLYNCK.

La France et l'Union Française, par P. HALLYNCK et R. LUGAND.

I. La France d'Europe.

II. La France d'Outre-Mer.

Physique (1re C, Moderne, A', C' et M'), par J. LAMIRAND et M. JOYAL.

Physique (1re A et B), par J. LAMIRAND et M. JOYAL.

Chimie (1re C, Moderne, C' et M'), par J. LAMIRAND et M. JOYAL.

Chimie (1re A, A' et B), par J. LAMIRAND et M. JOYAL.

Géométrie dans l'espace (1re C et Moderne), par J. DOLLON et E. GILET (Cours G. CAGNAC et L. THIBERGE).

Algèbre et Trigonométrie (1re C et Moderne), par J. DOLLON et Y. CROZES (Cours G. CAGNAC et L. THIBERGE).

Algèbre et Géométrie (1re A et B) par E. GILET (Cours G. CAGNAC et L. THIBERGE).

Collection England, VI. par A. LAFFAY et H. KERST.

Collection Deutschland, par L. BODEVIN, et P. ISLER, VI. **Dichtung und Kultur.**

Cours d'espagnol, par G. BOUSSAGOL, II. **L'Espagne, hier et aujourd'hui.**

Cours d'espagnol, par G. BOUSSAGOL, IV. **Grammaire espagnole.**

J. LAMIRAND
Inspecteur général
de l'Éducation Nationale.

M. JOYAL
Ancien élève de l'E. N. S.
Professeur au Lycée Janson de Sailly.

CHIMIE

PROGRAMMES 1957

CLASSES DE

1ère

Séries A, A' et B

MASSON ET Cie, ÉDITEURS — PARIS

1959

PROGRAMME OFFICIEL

(J. O. du 29 Juillet 1957)

Classes de 1re — Séries A, A' et B

Fonctions acide, base, sel : révision des notions étudiées en Seconde; ionisation des solutions.

Oxydation et réduction : révision et généralisation des notions étudiées en Seconde; exemples d'oxydants et de réducteurs.

Étude chimique des métaux usuels :

Aluminium.

Fer.

Cuivre.

AVERTISSEMENT

CE COURS DE CHIMIE destiné aux classes de Première A, A' et B est **conforme au programme 1957.** *Il a été conçu afin d'obtenir un enseignement d'efficacité maximum en donnant aux élèves les notions fondamentales essentielles qui pourront leur permettre de s'orienter ultérieurement vers des études scientifiques, s'ils le désirent.*

Après un chapitre de généralités sur la structure de la matière et l'ionisation des solutions, l'étude des fonctions acide, base et sel est faite en liaison avec la **théorie des ions.** *Le chapitre sur les réactions d'oxydo-réduction a permis d'introduire le* **nombre d'oxydation,** *mais en nous limitant à des cas particuliers simples (oxydes et ions monoatomiques).*

Seule l'étude chimique *des métaux est explicitement au programme. Toutefois nous avons pensé qu'il était utile de donner des indications sommaires sur leurs qualités physiques et mécaniques. De même, nous avons traité le principe de la métallurgie de l'aluminium, du fer et du cuivre. Toutes ces notions, que nous jugeons profitables pour la formations des élèves, ne doivent pas faire l'objet de questions au baccalauréat.*

L'ensemble du volume correspond aux possibilités de l'horaire des classes de Première A, A', B, sans surmenage inutile. Un effort a été fait pour une présentation matérielle agréable et méthodique de l'ouvrage, afin d'en faciliter la lecture et la compréhension.

LES AUTEURS

TABLEAU DES MASSES ATOMIQUES

MÉTALLOÏDES

Antimoine	**Sb** = 121,8	*Hélium*	**He** = 4
Argon	**A** = 40	*Hydrogène*	**H** = 1
Arsenic	**As** = 75	*Iode*	**I** = 127
Azote	**N** = 14	*Oxygène*	**O** = 16
Bore	**B** = 10,8	*Phosphore*	**P** = 31
Brome	**Br** = 80	*Sélénium*	**Se** = 79
Carbone	**C** = 12	*Silicium*	**Si** = 28
Chlore	**Cl** = 35,5	*Soufre*	**S** = 32
Fluor	**F** = 19	*Tellure*	**Te** = 127,6

MÉTAUX

Aluminium	**Al** = 27	*Molybdène*	**Mo** = 96
Argent	**Ag** = 108	*Nickel*	**Ni** = 58,7
Baryum	**Ba** = 137,4	*Or*	**Au** = 197
Bismuth	**Bi** = 209	*Palladium*	**Pd** = 106,7
Cadmium	**Cd** = 112,4	*Platine*	**Pt** = 195
Calcium	**Ca** = 40	*Plomb*	**Pb** = 207
Cérium	**Ce** = 140	*Potassium*	**K** = 39
Chrome	**Cr** = 52	*Radium*	**Ra** = 226
Cobalt	**Co** = 59	*Sodium*	**Na** = 23
Cuivre	**Cu** = 63,6	*Strontium*	**Sr** = 87,6
Étain	**Sn** = 118,7	*Tantale*	**Ta** = 181
Fer	**Fe** = 56	*Thallium*	**Tl** = 204,4
Iridium	**Ir** = 193	*Thorium*	**Th** = 232
Lithium	**Li** = 7	*Titane*	**Ti** = 48
Magnésium	**Mg** = 24,3	*Tungstène*	**W** = 184
Manganèse	**Mn** = 55	*Uranium*	**U** = 238
Mercure	**Hg** = 200,6	*Zinc*	**Zn** = 65,4

REMARQUE. — L'antimoine, l'azote, l'étain, le mercure, l'or, le potassium et le tungstène ont porté également les noms respectifs suivants : stibium, nitrogène, stannum, hydragyrum, aurum, kalium, wolfram, d'où le choix des symboles correspondants.

Les nombres précédents sont exacts seulement à 0,1 près.

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRALITÉS

CHAPITRE PREMIER

STRUCTURE DE LA MATIÈRE

Nous savons que les corps se présentent sous trois états physiques : *solide, liquide* et *gazeux*. Nous allons rappeler comment la théorie atomique rend compte de leurs structures.

I. — *STRUCTURE DES CORPS PURS*[1]

1. ***Structure des gaz.*** — Les propriétés des gaz, supposés soustraits à l'action des champs électriques et des rayonnements, s'interprètent en considérant chaque corps pur gazeux comme constitué par un ensemble de particules, toutes identiques, appelées **molécules.**

La molécule d'un corps pur gazeux est la plus petite partie de matière qui puisse exister à l'état libre sans perdre les propriétés caractéristiques du corps.

---

1. Les connaissances de ce sous-chapitre ne sont pas explicitement au programme des classes de Première; elles constituent un rappel et un complément du cours de Chimie de Seconde.

On a réussi à compter les molécules par une vingtaine de méthodes distinctes qui ont donné des résultats concordants. Il résulte de ces mesures qu'une mole d'un corps pur gazeux contient $6,023 \times 10^{23}$ molécules. Ce nombre $\mathbf{N = 6,023 \times 10^{23}}$ s'appelle le **nombre d'Avogadro.**

Un gaz est caractérisé par le fait que ses molécules se déplacent à peu près librement dans un volume important comparé à leur volume propre, c'est donc un milieu très lacunaire. Dans l'état gazeux, les molécules sont animées d'un mouvement incessant qu'accélère une élévation de température; elles s'entrechoquent l'une l'autre et frappent les parois, exerçant sur celles-ci des forces de pression.

En raison de la liberté totale des déplacements des molécules, un gaz ne peut avoir ni forme propre, ni volume défini.

Remarque. — Dans le cas d'un mélange de gaz, il y a autant de sortes de molécules que de corps purs dans le mélange.

2. ***Constitution des molécules.*** — Par action de la chaleur, la vapeur d'eau est décomposée en hydrogène et oxygène. Or la molécule de vapeur d'eau possédant toutes les propriétés de l'eau doit être décomposable de la même manière. Plus généralement, *les éléments contenus dans un composé doivent être présents dans sa molécule.* On appelle *atomes* les particules des divers éléments constituant la molécule; donc :

L'atome est la plus petite quantité d'un élément qui puisse exister à l'état combiné.

Les molécules sont donc des groupements d'atomes; pour en préciser la constitution, il faut indiquer la *nature des atomes* et leurs *positions respectives.*

I. **Nature des atomes.** — Nous distinguerons deux cas : les composés et les corps simples.

— *Dans un composé,* les différents éléments constituants sont représentés par les atomes correspondants. Ainsi la molécule de vapeur d'eau est formée de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène; la molécule de gaz carbonique renferme un atome de carbone et deux atomes d'oxygène.

— *Dans un corps simple,* la molécule est constituée par *un* ou *plusieurs* atomes identiques; le nombre d'atomes contenus dans la molécule représente l'**atomicité** du corps simple. Ainsi la molécule

d'argon est formée d'un atome d'argon, l'argon est *monoatomique;* la molécule d'oxygène contient deux atomes d'oxygène, l'oxygène est *biatomique;* la molécule de vapeur de phosphore contient quatre atomes, le phosphore est *tétra-atomique.*

Les gaz rares de l'air et les vapeurs des métaux sont monoatomiques; **la plupart des éléments gazeux sont biatomiques.**

II. **Position des atomes.** — C'est l'analyse des substances aux rayons X et l'étude des spectres qui ont permis d'obtenir des renseignements sur la répartition des atomes dans l'édifice moléculaire.

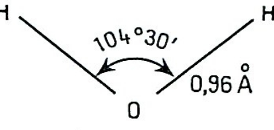


Fig. 1. — *Molécule d'eau.*

Par exemple, la molécule d'eau est constituée par deux atomes d'hydrogène situés à une distance de 0,96 angström[1] de l'atome d'oxygène (fig. 1) et l'angle des deux liaisons est 104°30'.

D'une façon générale, *la distance des atomes liés, dans une molécule, ne dépasse pas 2,5 angströms.*

3. ***Structure des atomes et des ions.*** — L'atome a été considéré longtemps comme insécable, mais l'étude de la décharge dans les gaz et celle de la radioactivité ont montré que l'atome se présente comme un système solaire à une échelle extraordinairement réduite. **L'atome est formé d'un noyau central autour duquel gravitent des corpuscules électrisés négativement appelés électrons.**

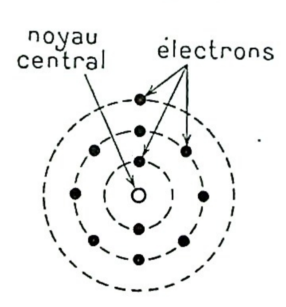


Fig. 2. — *Représentation schématique de l'atome de sodium.*

La figure 2 représente très schématiquement un atome de sodium, il comprend un noyau central et 11 électrons.

Certains électrons peuvent quitter l'atome et sortir de la matière; c'est ainsi qu'un fil métallique porté à l'incandescence émet des électrons. Cet extraction des électrons de la matière a permis leur étude et a montré que *les électrons sont tous identiques entre eux,* quelle que soit leur origine; ce sont de véritables grains d'électricité négative dont on a pu mesurer la masse et la

1. L'angström est égal à 10^{-8} centimètre (1 dix-millième de micron).

charge électrique. La masse de l'électron est très faible, 9×10^{-28} gramme. Quant à sa charge, nous représenterons sa valeur absolue par e; on l'appelle la **charge élémentaire.**

L'atome étant électriquement neutre, le noyau porte une charge électrique *positive*, tandis que l'ensemble des électrons constitue une charge négative *équivalente*. Si l'atome contient Z électrons de charge totale $-Ze$, le noyau porte la charge positive Ze; ce nombre Z, caractéristique de l'atome, s'appelle son **numéro atomique.**

Ions monoatomiques. — Nous avons vu que, sous certaines influences, un atome peut perdre des électrons; la charge positive du noyau est alors supérieure à la charge négative de l'ensemble des électrons restants, l'atome est donc électrisé *positivement;* il devient un **ion positif.** Inversement, l'atome neutre peut acquérir des électrons supplémentaires; il est alors électrisé *négativement*, et devient un **ion négatif.** Ces ions formés d'un seul atome sont dits *monoatomiques*. **Un ion monoatomique est un atome qui a gagné ou perdu des électrons.**

Nous représenterons un ion monoatomique par le symbole de l'atome accompagné d'un nombre de signes + ou — égal au nombre d'électrons que l'atome neutre a perdu (+) ou gagné (—).

Ainsi l'atome d'hydrogène peut perdre *un* électron pour devenir l'*ion hydrogène* H^+; l'atome d'aluminium peut perdre *trois* électrons pour devenir l'*ion* aluminium Al^{+++}; l'atome de chlore peut gagner *un* électron et passer à l'état d'*ion chlorure* Cl^-. D'une façon générale, *le nombre d'électrons qui peut être gagné ou perdu par un atome est égal à sa valence.*

Les métaux peuvent perdre facilement des électrons, tandis que les métalloïdes en gagnent; on a ainsi les ions :

Na^+ (sodium monovalent)
Cl^- (chlore monovalent)
Fe^{++} (fer bivalent)
S^{--} (soufre bivalent).

Nous dirons qu'un élément est **électropositif** lorsqu'il passe facilement à l'état d'ion *positif*, c'est-à-dire qu'il *perd* facilement des électrons. Un élément est **électronégatif** lorsqu'il passe facilement à l'état d'ion *négatif*, c'est-à-dire *gagne* facilement des électrons.

Pour les métaux, l'électropositivité est d'autant plus marquée que la perte d'électrons est plus aisée. Si l'on classe l'hydrogène

et quelques métaux usuels dans l'ordre d'électropositivité *décroissante*, on a la suite :

Al Zn Fe Pb H Cu.

Chimiquement, l'électropositivité d'un élément se traduit par son affinité pour l'oxygène.

Ions polyatomiques. — Il existe également des ions de structure plus complexe qui sont formés d'un *groupement d'atomes* ayant perdu ou gagné des électrons; ce sont des ions *polyatomiques*. Citons par exemple l'ion sulfate SO_4^{--}. D'une façon générale : **Un ion est un atome ou un groupement d'atomes qui a gagné ou perdu des électrons.**

4. ***Constitution d'un corps pur liquide.*** — Le refroidissement d'un gaz à basse température provoque sa liquéfaction, surtout si l'on opère sous pression de façon à rapprocher les molécules. *Un corps pur à l'état liquide doit encore être considéré comme formé de molécules identiques, mais qui sont très rapprochées.*

L'agitation moléculaire se manifeste dans un liquide comme dans un gaz, mais avec moins d'intensité. Si l'on regarde au microscope une goutte de liquide contenant en suspension des grains de pollen, on observe une agitation intense et désordonnée de ces particules; c'est le **mouvement Brownien** qui est dû aux chocs des molécules du liquide sur les grains de pollen et qui est une preuve expérimentale de la réalité moléculaire dans les liquides.

Dans un liquide, les molécules sont donc encore libres, elles peuvent glisser les unes sur les autres, ce qui permet l'écoulement, d'où il résulte une absence de forme propre.

Toutefois, les molécules d'un liquide étant très rapprochées, les actions intermoléculaires sont intenses et créent des forces de cohésion qui assurent au liquide un volume défini.

5. ***Structure d'un cristal.*** — Prenons comme exemple un cristal de chlorure de sodium dont la composition correspond à la formule NaCl; il est formé d'atomes de sodium et d'atomes de chlore en égales quantités. Mais les atomes de sodium *perdent* facilement un électron tandis que ceux de chlore *captent* aisément un électron (§ 3). **L'échange d'électron va donc s'effectuer,** si bien que le cristal est une répartition d'*ions sodium* Na^+ (atome de sodium

ayant perdu un électron) et d'*ions chlorure* Cl^- (atome de chlore ayant gagné un électron). Cette répartition est d'ailleurs régulière comme le montre la figure 3 où les ions Na^+ sont représentés par des cercles blancs et les ions Cl^- par des cercles noirs.

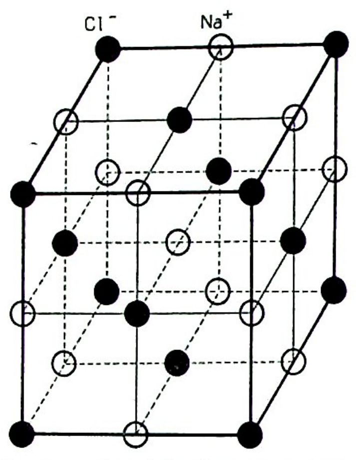


Fig. 3. — *Cristal de chlorure de sodium.*

Dans le cas du chlorure de sodium, il n'y a plus de molécules, mais des ions. La formule NaCl traduit seulement la composition quantitative du cristal; on appelle encore *mole* une masse de substance égale à celle représentée par la formule.

D'une façon générale, **un cristal est constitué par une répartition régulière d'ions, d'atomes ou de molécules.**

II. — *IONISATION DES SOLUTIONS*[1]

6. ***Structure des solutions.*** — Sur un circuit électrique, plaçons un tube en U contenant une solution de sel marin (chlorure de sodium NaCl); nous constatons que le courant passe et qu'il y a décomposition chimique de la solution (*électrolyse*). Répétons la même expérience avec une solution de sucre : aucun courant ne passe. Nous classerons donc les solutions en deux groupes :

— celles qui laissent passer le courant : on les appelle des **électrolytes,** ce sont les solutions des acides, des bases et des sels;

— celles qui ne laissent pas passer le courant : ce sont des **isolants.**

Étudions ces deux types de solutions aqueuses.

1° **La solution est un électrolyte.** — Prenons d'abord comme exemple la solution de sel marin. Quand on dissout du chlorure de sodium dans l'eau, les ions Na^+ et Cl^- du cristal (§ 5) devien-

1. Les connaissances de ce sous-chapitre sont **explicitement** au programme des classes de Première.

nent pratiquement libres dans le liquide; la solution obtenue contient donc des molécules d'eau, des ions sodium positifs Na^+ et des ions chlorure négatifs Cl^-. C'est la présence de ces ions qui permet le passage du courant (voir cours de physique).

De même quand on dissout du gaz chlorhydrique HCl dans l'eau, on obtient une solution qui est un électrolyte. Les molécules de gaz chlorhydrique HCl se sont *dissociées* en ions H^+ et ions Cl^- suivant la réaction :

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-.$$

On dit qu'il y a **ionisation de la solution**[1]; celle-ci contient finalement des molécules d'eau, des ions hydrogène H^+ et des ions chlorure Cl^-.

Dans l'exemple du gaz chlorhydrique en solution, la dissociation en ions est *totale*, c'est-à-dire que toutes les molécules HCl introduites sont ionisées; on dit que **l'électrolyte est fort.**

Mais dans une solution d'acide acétique, il n'y a qu'une faible partie des molécules qui sont ionisées (quelques unités pour cent); on dit que **l'électrolyte est faible.**

Dans la suite, nous n'envisagerons que des électrolytes totalement ionisés, donc *forts*. Parmi ceux-ci, citons :

— *l'acide chlorhydrique* HCl, dont l'ionisation s'écrit :

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-;$$

— *la soude* NaOH, dont l'ionisation s'écrit :

$$NaOH \longrightarrow Na^+ + (OH)^-;$$

— *les sels*, dont un des ions est constitué par le métal. Ainsi l'ionisation du chlorure de zinc $ZnCl_2$ s'écrit :

$$ZnCl_2 \longrightarrow Zn^{++} + 2\,Cl^-.$$

2° **La solution n'est pas un électrolyte.** — La dissolution du corps AB dans l'eau n'est accompagnée d'aucune ionisation. La solution est un mélange de molécules d'eau et de molécules AB. On a une structure analogue à celle d'un corps pur liquide, mais l'organisation moléculaire met en jeu deux types de molécules.

On conçoit que si les deux molécules sont très dissemblables, leur coexistence ne puisse se réaliser et les molécules d'eau d'une part et les molécules AB d'autre part se séparent en deux liquides distincts : le corps AB n'est plus miscible à l'eau.

1. En réalité, c'est une ionisation des molécules HCl.

7. ***Propriétés des solutions ionisées.*** — Quand on dissout un électrolyte fort AB dans l'eau, il y a *ionisation totale* :

$$\mathbf{AB} \longrightarrow \mathbf{A^- + B^+}$$

et la solution contient des ions A^- et des ions B^+. **Les propriétés de cette solution sont celles de ses ions.**

Les réactions chimiques entre deux solutions électrolytiques (acides, bases ou sels) sont des réactions entre les ions contenus dans ces solutions. Pour rendre compte du phénomène chimique, nous devons écrire des **réactions d'ions.**

Ainsi la réaction de la solution d'acide chlorhydrique sur le zinc se traduit par :

$$\underset{\text{acide chlorhydrique}}{2\,HCl} + \underset{\text{zinc}}{Zn} \longrightarrow \underset{\text{chlorure de zinc}}{ZnCl_2} + \underset{\text{hydrogène.}}{\overset{\uparrow}{H_2}}.$$

Mais HCl et $ZnCl_2$ sont des électrolytes totalement dissociés et nous devons écrire :

$$2\,(H^+ + Cl^-) + Zn \longrightarrow (Zn^{++} + 2\,Cl^-) + \overset{\uparrow}{H_2};$$

ou, en faisant disparaître de la réaction les ions Cl^- qui figurent dans les deux membres et n'ont pas réagi :

$$2\,H^+ + Zn \longrightarrow Zn^{++} + \overset{\uparrow}{H_2}.$$

C'est cette dernière réaction qui traduit exactement le phénomène chimique : l'atome de Zn cède des électrons à l'ion H^+ et c'est possible puisque Zn est plus électropositif que H (§ 3).

L'existence des ions permet également d'interpréter les propriétés *physiques* des solutions ionisées. Ainsi, en solution aqueuse *étendue*, le sulfate de cuivre, le chlorure cuivrique, le nitrate de cuivre donnent des liquides bleus. Or toutes ces solutions ont un ion commun, l'ion Cu^{++} hydraté; il est normal d'attribuer la coloration de ces solutions à leur constituant commun, l'ion Cu^{++} hydraté.

De même, la coloration verte des solutions étendues des sels de nickel doit être attribuée aux ions Ni^{++}; la coloration jaune des solutions étendues de chromates est due à l'ion CrO_4^{--}.

Ainsi donc, certains ions sont colorés; les ions MnO_4^- sont violets et ceci explique la coloration violette des solutions de permanganate, les ions Fe^{+++} sont bruns, les ions Fe^{++} sont verts, les ions Co^{++} sont roses, etc. Par contre, les ions Cl^-, NO_3^-, SO_4^{--}, Na^+, NH_4^+ sont incolores.

Si l'on arrive à modifier la concentration en ions colorés, la coloration de la solution change. Ainsi la solution chlorhydrique de chlorure cuivrique est verte; si on la dilue, elle devient bleue. Ce changement de coloration s'explique par une augmentation de la concentration en ion Cu^{++} hydraté.

D'une façon générale, la considération des ions contenus dans les solutions électrolytiques permet d'expliquer simplement leur comportement. Nous en verrons des exemples dans l'étude des fonctions acide, base et sel.

RÉSULTATS FONDAMENTAUX

Les corps purs liquides et gazeux sont constitués de **molécules,** *chaque molécule étant une association d'***atomes.**

L'atome est formé d'un noyau central autour duquel gravitent des **électrons.**

Un **ion** *est un atome ou un groupe d'atomes ayant gagné ou perdu des électrons.*

Un cristal est constitué par une répartition régulière d'ions, d'atomes ou de molécules.

Quand on dissout un électrolyte dans l'eau, il y a **ionisation** *et les propriétés de la solution obtenue sont celles de ses ions.*

CHAPITRE II

FONCTION ACIDE

8. ***Notion de fonction.*** — Nous avons rencontré, dans le cours de Seconde, des groupes de corps ayant des propriétés communes; on dit que tous les corps d'un même groupe possèdent la même *fonction chimique.*

On appelle fonction chimique un ensemble de propriétés qui caractérisent cette fonction.

Tous les corps ayant la même fonction sont étudiés de la même manière, ce qui présente d'énormes avantages : soulager la mémoire, donner des idées générales, permettre d'embrasser un ensemble de faits qui se retrouvent toujours associés.

D'autre part, si au cours de l'étude d'un corps on constate qu'il possède *une* des propriétés d'une fonction, il est légitime de supposer qu'il présente aussi les autres, ce qu'on est amené à vérifier. Ainsi la recherche est dirigée.

Les trois grandes fonctions étudiées l'an dernier sont les fonctions **acide, base et sel.**

9. ***Réactifs colorés.*** — Rappelons que, pour caractériser les fonctions précédentes, nous faisons usage de trois **réactifs colorés** : la *teinture de tournesol*, la *phtaléine du phénol* et l'*hélianthine.*

1° **Teinture de tournesol.** — On l'appelle simplement *tournesol*; elle s'obtient par fermentation de certains lichens. La solution aqueuse possède une belle coloration violacée **(tournesol sensible)** mais, suivant les cas, elle peut prendre une infinité de colorations du *bleu* au *rouge.*

Ainsi la solution de tournesol est bleue en présence de soude et rouge en présence d'acide chlorhydrique.

2° **Phtaléine du phénol.** — On l'appelle simplement *phtaléine*; c'est un composé organique peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool. Le réactif coloré couramment employé est une solution préparée avec 1 *g* de phtaléine dissous dans 100 *cm*³ d'alcool neutre; elle est *incolore* mais peut virer facilement au *rouge violacé*, par exemple en présence de soude.

3° **Hélianthine.** — Appelée encore *méthylorange*; c'est une poudre jaune orangé, soluble dans l'eau. On utilise comme réactif coloré une solution contenant 0,2 *g* de ce corps dissous dans 100 *g* d'eau.

La solution aqueuse diluée est *jaune* paille; elle vire facilement au *rouge groseille*, par exemple en présence d'acide chlorhydrique.

Fig. 4. — *Électrolyse d'une solution d'acide sulfurique.*

10. ***Caractères de la fonction acide.*** — La solution aqueuse d'une substance possède la **fonction acide** si elle présente les caractères suivants :

1° **Électrolyse.** — La solution est conductrice du courant électrique et son électrolyse fournit un dégagement d'hydrogène à la cathode[1] (fig. 4). Cet hydrogène provient de la neutralisation sur la cathode des ions H^+; donc :

Un acide est un corps qui, en solution dans l'eau, donne des ions hydrogène H^+.

2° **Action sur la soude.** — La solution d'un acide agit sur la solution de soude NaOH; il y a formation d'un sel de sodium et d'eau. Cette réaction s'appelle une **salification** ou *neutralisation.*

Acide + soude ⟶ sel de sodium + eau.

D'ailleurs si l'on évapore l'eau en chauffant la solution, on fait cristalliser le sel de sodium.

1. Ceci suppose que l'hydrogène ainsi libéré n'intervient pas dans une réaction secondaire qui le détruirait, comme c'est le cas avec l'acide nitrique HNO_3.

Ainsi, avec l'acide chlorhydrique, il se produit la réaction :

$$\underset{\text{acide chlorhydrique}}{HCl} + \underset{\text{soude}}{NaOH} \longrightarrow \underset{\text{chlorure de sodium}}{NaCl} + \underset{\text{eau}}{H_2O}.$$

Par évaporation, il se forme des cristaux de chlorure de sodium NaCl.

La formule du sel de sodium se déduit de celle de l'acide en remplaçant H par Na. Inversement, la formule de l'acide s'obtient à partir de la formule du sel de sodium en remplaçant Na par H. Ainsi au carbonate de sodium Na_2CO_3 correspond l'acide carbonique H_2CO_3.

La réaction de salification est généralement accompagnée d'un *grand dégagement de chaleur.*

Interprétation ionique. — Nous avons écrit l'action de l'acide chlorhydrique sur la soude sous la forme :

$$\underset{\text{acide chlorhydrique}}{HCl} + \underset{\text{soude}}{NaOH} \longrightarrow \underset{\text{chlorure de sodium}}{NaCl} + \underset{\text{eau}}{H_2O}. \qquad (1)$$

En réalité l'acide chlorhydrique, la soude et le chlorure sont des électrolytes totalement ionisés tandis que l'ionisation de l'eau est pratiquement nulle.

La réaction (1) doit donc s'écrire :

$$\underbrace{H^+ + Cl^-}_{\text{acide}} + \underbrace{Na^+ + (OH)^-}_{\text{soude}} \longrightarrow \underbrace{Na^+ + Cl^-}_{\text{sel}} + H_2O.$$

Les ions sodium et chlorure se retrouvent intacts; ils ne participent donc pas à la réaction qui se réduit à :

$$H^+ + (OH)^- \longrightarrow H_2O.$$

Une salification d'un acide par la soude revient à la formation de l'eau à partir de ses ions.

3° **Réactifs colorés.** — La solution d'un acide fait virer les réactifs colorés :

— **Le tournesol sensible vire au rouge;**
— **L'hélianthine jaune vire au rouge**[1]**;**
— **La phtaléine du phénol reste incolore.**

1. Certains acides dits *faibles*, comme l'acide carbonique, ne présentent pas ce caractère.

Enfin rappelons que les solutions acides ont une *saveur piquante* (goût du vinaigre étendu); cette saveur est due à la présence des ions H^+ dans la solution.

Les acides principaux sont : l'acide chlorhydrique HCl, l'acide sulfurique H_2SO_4, l'acide nitrique HNO_3.

11. ***Propriétés chimiques des acides.*** — En plus des réactions précédentes qui sont caractéristiques de la fonction acide, nous étudierons l'action sur les *métaux* et sur leurs *sels*.

1° **Métaux.** — La solution d'un acide attaque *certains* métaux; il se forme un sel et il y a généralement dégagement d'*hydrogène*, mais ce caractère n'est pas constant.

Ainsi l'acide chlorhydrique étendu agit sur le zinc :

$$\underset{\text{acide chlorhydrique}}{2\,\mathbf{HCl}} + \underset{\text{zinc}}{\mathbf{Zn}} \longrightarrow \underset{\text{chlorure de zinc}}{\mathbf{ZnCl_2}} + \underset{\text{hydrogène.}}{\overset{\uparrow}{\mathbf{H_2}}}. \quad (1)$$

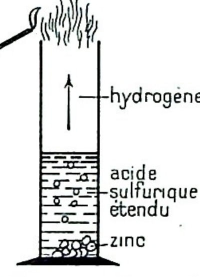


Fig. 5. — *L'acide sulfurique étendu attaque le zinc.*

L'acide sulfurique étendu attaque également le zinc (fig. 5), mais il n'a pas d'action sur le plomb.

L'acide nitrique agit sur certains métaux, mais il n'y a jamais dégagement d'hydrogène, car l'acide nitrique, *oxydant*, est réduit par l'hydrogène qui devrait se dégager.

INTERPRÉTATION IONIQUE. — La réaction (1) ci-dessus doit s'écrire, en tenant compte de l'ionisation totale de l'acide et du sel :

$$2\,(\mathbf{H^+} + \mathbf{Cl^-}) + \mathbf{Zn} \longrightarrow (\mathbf{Zn^{++}} + 2\,\mathbf{Cl^-}) + \overset{\uparrow}{\mathbf{H_2}};$$

ou, en supprimant dans les deux membres les ions Cl^- qui n'ont pas réagi :

$$2\,\mathbf{H^+} + \mathbf{Zn} \longrightarrow \mathbf{Zn^{++}} + \overset{\uparrow}{\mathbf{H_2}}.$$

Le zinc cède des électrons aux ions hydrogène et passe à l'état d'ion Zn^{++}. On voit donc que : **les métaux qui seront facilement attaqués par les solutions acides sont ceux qui cèdent facilement des électrons à l'ion H^+, c'est-à-dire qui sont plus électropositifs que l'hydrogène;** c'est, par exemple, le cas du fer (§ 3).

2° **Sels.** — **Les acides non volatils agissent sur les sels des acides volatils.** Il y a réaction de *double décomposition* et libération de l'acide volatil qui se dégage.

D'une façon générale, on a la réaction :

sel + acide non volatil ⟶ autre sel + acide volatil.

Le plus important des acides non volatils est l'*acide sulfurique*, H_2SO_4, qui bout vers 300° C.

Parmi les acides volatils déjà rencontrés, citons : l'*acide chlorhydrique* HCl stable, l'*acide sulfureux* H_2SO_3 instable[1] qui se décompose en gaz sulfureux SO_2 et H_2O, l'*acide carbonique* H_2CO_3 instable qui se transforme en gaz carbonique CO_2 et H_2O.

On a les réactions :

a) *chlorure + acide sulfurique ⟶ sulfate + acide chlorhydrique* $\uparrow$

$$NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HCl\uparrow;$$

b) *sulfite + acide sulfurique ⟶ sulfate + gaz sulfureux* $\uparrow$ *+ eau;*

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + H_2O;$$

c) *carbonate + acide sulfurique ⟶ sulfate + gaz carbonique* $\uparrow$ *+ eau*

$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + CO_2\uparrow + H_2O.$$

Ce type de réaction permet de préparer un acide volatil à partir d'un de ses sels. On prépare ainsi l'acide chlorhydrique par action de l'acide sulfurique sur le sel marin (chlorure de sodium), l'acide nitrique HNO_3 par action de l'acide sulfurique sur le nitrate de sodium $NaNO_3$.

12. ***Monoacides et polyacides.*** — Si nous ajoutons de la soude à une solution d'acide chlorhydrique, il se forme un sel, le chlorure de sodium NaCl.

Quelles que soient les proportions d'acide et de soude, on n'obtient toujours, par évaporation, qu'*un seul* type de sel de formule NaCl. Nous dirons que l'acide chlorhydrique, qui ne donne qu'un

1. Un acide instable est considéré comme volatil si l'un des produits de sa décomposition est volatil.

seul sel avec la soude, est un **monoacide.** Dans la formule HCl, il n'y a qu'*un seul* H remplaçable par du sodium.

Envisageons maintenant l'action de la soude sur l'acide sulfurique H_2SO_4. Dans une solution d'acide sulfurique, versons quelques gouttes d'hélianthine (solution rouge) et ajoutons de la soude jusqu'à virage au jaune. Évaporons; il se dépose un sel, le sulfate disodique de formule Na_2SO_4.

Répétons la même expérience en versant une quantité de soude *moitié* de la précédente. Évaporons; nous obtenons un *autre sel*, le sulfate monosodique de formule $NaHSO_4$.

Quelles que soient les proportions d'acide sulfurique et de soude, on obtient toujours un de ces deux sels ou un mélange des deux. L'acide sulfurique qui donne *deux* sels avec la soude est dit un **biacide**; dans sa formule, H_2SO_4, il y a *deux* H remplaçables par Na. Plus généralement :

Un corps possède 1, 2 ou 3 fois la fonction acide s'il peut donner avec la soude 1, 2 ou 3 sels distincts.

C'est un *polyacide* si la formule de l'acide contient *n* H remplaçables par du sodium ($n > 1$), elle est de la forme :

$$H_nA.$$

Les sels de *sodium* ont pour formule $NaH_{n-1}A$ (sel monosodique), $Na_2H_{n-2}A$ (sel disodique). . . . . . Na_nA.

Exemples :

Monoacide : acide chlorhydrique HCl (*un* H)
un seul sel de sodium : NaCl

Biacide : acide sulfurique H_2SO_4 (*deux* H)
deux sels de sodium : $NaHSO_4$ et Na_2SO_4

Triacide : acide phosphorique H_3PO_4 (*trois* H)
trois sels de sodium : NaH_2PO_4, Na_2HPO_4 et Na_3PO_4.

Que se passe-t-il au point de vue ionique? Dans le cas d'un monoacide comme HCl, la dissociation d'une molécule donne **un** ion H^+ :

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^- .$$

Dans le cas d'un polyacide, on assiste à une série de dissociations correspondant à chacune des fonctions. Ainsi, avec l'acide sulfurique (*biacide*), on observe les *deux* dissociations suivantes :

$$H_2SO_4 \longrightarrow H^+ + HSO_4^-;$$
$$HSO_4^- \longrightarrow H^+ + SO_4^{--}.$$

La première ionisation est totale, la seconde n'est que partielle.

REMARQUE. — *Tous* les hydrogènes de la formule d'un acide ne sont pas toujours susceptibles de passer à l'état d'ion H^+. On distingue, dans la formule, les H qui peuvent passer à l'état d'ion, qu'on appelle **H acide**, et les autres atomes d'hydrogène. Ainsi, l'ammoniac NH_3 n'a aucun H acide; l'acide phosphoreux PO_3H_3 ne présente que 2H acides.

13. ***Force des acides.*** — Au point de vue de l'action sur la soude, l'acide acétique CH_3-COOH (monoacide) et l'acide chlorhydrique HCl (monoacide) sont comparables : une mole d'acide est salifiée par une mole de soude. Pourtant des liqueurs de même concentration (même nombre de moles par litre), faites avec ces acides, n'ont pas la même activité.

En effet, si dans une solution contenant une mole d'acide acétique et une mole d'acide chlorhydrique, on verse une solution contenant une mole de soude, on constate qu'il se forme beaucoup plus de chlorure de sodium que d'acétate de sodium; on dit que l'acide chlorhydrique est **plus fort** que l'acide acétique.

A quoi est due cette différence de force?

Ce sont les ions H^+ présents dans la solution qui donnent à celle-ci ses caractères acides et l'activité de la liqueur est d'autant plus grande, pour une même concentration, qu'elle contient plus d'ions H^+ par litre, donc que l'ionisation est plus poussée. Nous n'envisagerons que des solutions de *monoacides* contenant 1/10 de mole par litre, on dit que ces solutions sont *décinormales*.

Les solutions acides décinormales où l'ionisation est totale sont des acides forts.

Si l'ionisation est partielle, quelques unités pour cent de molécules ionisées, l'**acide est faible**; c'est le cas de l'acide acétique où 1,2 pour cent seulement des molécules sont dissociées en ions dans la solution décinormale.

La solution d'acide chlorhydrique à 1/10 de mole HCl par litre contient 80 fois plus d'ions H^+ que la solution d'acide acétique de même concentration, ce qui explique la différence d'activité.

14. ***Hydracides et oxacides.*** — Les acides ont été classés en deux groupes :

1° **les hydracides.** — Ce sont des composés *binaires* formés par la combinaison d'un métalloïde avec l'hydrogène; *ils ne contiennent pas d'oxygène.* Leur nom s'obtient en ajoutant la terminaison **hydrique** au nom du métalloïde. A ce groupe appartient l'*acide chor***hydrique** HCl.

Le nom du *sel* correspondant se déduit de celui de l'acide en remplaçant la terminaison **hydrique** par **ure**. Par exemple, les sels de l'acide *chlor***hydrique** se nomment *chlor***ures**.

2° **les oxacides.** — *Ils contiennent en outre de l'oxygène.* Le nom de l'acide rappelle celui du métalloïde et se termine par **ique**.

Ainsi H_2SO_4. . . . . acide sulfur**ique**;
HNO_3. . . . . acide nitr**ique**;
H_2CO_3. . . . . acide carbon**ique**.

Toutefois, si à un même élément correspondent *deux* acides, on emploie le suffixe *ique* pour le plus oxygéné et le suffixe **eux** pour le moins oxygéné.

Par exemple, nous connaissons deux acides dérivés du soufre :

acide sulfur**ique**. . . . . H_2SO_4
acide sulfur**eux** . . . . H_2SO_3.

Le nom des sels correspondants s'obtient en remplaçant dans le nom de l'acide, la terminaison **ique** par **ate** ou le suffixe **eux** par **ite**. Exemples :

acide sulfur**ique** . . . . sul**fate**
acide sulfur**eux**. . . . . sul**fite**.

15. ***Dosage d'une solution acide.*** — *Doser* une solution acide, c'est chercher son **titre**, c'est-à-dire *la quantité d'acide pur contenue dans un litre de solution.* Cette quantité d'acide pur peut s'exprimer soit en *masse*, soit en *moles*.

1° **Principe.** — Nous utilisons pour ce dosage une solution de soude renfermant une masse *connue* de NaOH par litre. On emploie beaucoup la solution **normale** qui contient 40 *g* de soude NaOH par litre (NaOH = 40), c'est-à-dire une mole par litre. Une telle solution, dont on connaît le titre, s'appelle une **liqueur titrée**.

Dans un volume connu de la solution acide à doser (10 cm^3 par exemple), on verse la solution titrée de soude jusqu'à disparition des caractères acides du liquide. Cette disparition est mise en évidence par le virage d'un *indicateur coloré*, par exemple la **phtaléine** qui donne une coloration *rouge violacé* dès que l'acide a été entièrement salifié par la soude et qu'il y a un léger excès de soude (1 goutte).

Il est facile de déduire le titre de la solution acide du volume de soude versé (voir 3°).

2° **Mode opératoire.** — Soit à doser une solution d'acide chlorhydrique HCl. Avec une *pipette* (fig. 6) prélevons 10 *cm*³ de la solution acide, versons-les dans une *fiole conique* (fig. 7) et ajoutons quelques gouttes de phtaléine (solution incolore).

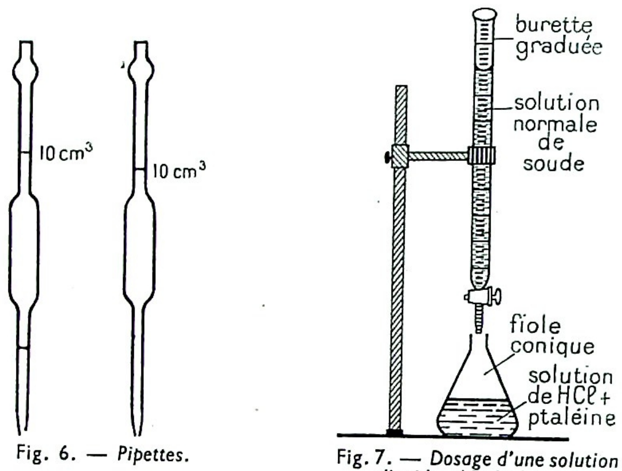


Fig. 6. — *Pipettes.*

Fig. 7. — *Dosage d'une solution d'acide chlorhydrique.*

Remplissons une *burette graduée* (fig. 7) avec la solution normale de soude et repérons la position du niveau du liquide.

Plaçons la fiole conique sous la burette, puis faisons couler progressivement la solution de soude jusqu'à ce qu'une goutte de soude fasse virer le liquide au rouge violacé.

Repérons de nouveau le niveau de la soude dans la burette; nous en déduisons, par différence entre les deux lectures, le volume de soude versé, par exemple 18 *cm*³.

3° **Calcul du titre.** — La réaction de salification de l'acide chlorhydrique par la soude s'écrit :

$$\underset{\text{acide chlorhydrique}}{HCl} + \underset{\text{soude}}{NaOH} \longrightarrow \underset{\text{chlorure de sodium}}{NaCl} + \underset{\text{eau}}{H_2O}. \qquad (1)$$

1 *litre* de la solution normale de soude contient 1 mole
1 *cm*³ . . . . contient 1/1000 mole
18 *cm*³ . . . . contiennent 0,018 mole.

D'après la réaction (1), *une* mole de soude réagit sur *une* mole d'acide; donc 0,018 NaOH réagissent sur 0,018 HCl qui sont contenus dans les 10 *cm*³ de solution chlorhydrique étudiée.

Donc 10 *cm*³ de la solution à doser contiennent 0,018 mole d'acide HCl c'est-à-dire que la solution contient, *par litre* :

$$0{,}018 \times \frac{1\,000}{10} = 1{,}8 \text{ mole.}$$

Comme Cl = 35,5 et H = 1, une mole (HCl) pèse 36,5 *g* et par suite, un litre de solution contient :

$$36{,}5 \times 1{,}8 = 65{,}7\ g \text{ d'acide pur HCl.}$$

On peut donc dire que :
— la solution à doser contient 1,8 mole par litre.
— ou encore qu'elle renferme 65,7 *g* de HCl par litre.

Le dosage des acides avec une solution titrée de soude s'appelle l'acidimétrie.

Signalons enfin que, pour les acides *forts* comme l'acide chlorhydrique HCl, l'acide sulfurique H_2SO_4, l'acide nitrique HNO_3, on peut remplacer la phtaléine par l'*hélianthine* qui vire du rouge groseille au jaune paille.

4° **Conseils pratiques pour effectuer un dosage.** — Le dosage d'une solution acide avec une solution titrée de soude fera l'objet d'une manipulation. Pour obtenir des résultats satisfaisants, il faut opérer avec soin.

La burette représentée sur la figure 7 est dite **burette de Mohr.** Son emploi nécessite quelques précautions :

1° Il faut bien graisser le robinet pour éviter qu'il ne se coince;

2° La burette doit être préalablement rincée à l'eau distillée, puis avec un peu de la solution de soude;

3° Avant le dosage, on doit chasser l'air qui se trouve dans la pointe effilée; pour cela, il suffit d'ouvrir brusquement le robinet et de faire couler un peu de soude.

D'autre part, avant de prélever les 10 *cm*³ d'acide à doser avec la pipette, celle-ci doit être également rincée à l'eau distillée, puis avec un peu de la solution acide.

Enfin, dans la burette et dans la pipette, les liquides présentent une surface libre qui n'est pas plane, mais qui a la forme d'un ménisque concave. Le niveau du liquide correspond au bord inférieur du ménisque.

RÉSULTATS FONDAMENTAUX

Un acide est un corps qui, en solution dans l'eau, donne des ions hydrogène H^+.

Pour un **acide fort,** *l'ionisation est totale.*

La solution aqueuse d'un **acide** *présente les caractères suivants :*

1° **Elle est électrolysable.** *Il y a libération d'hydrogène à la cathode.*

2° **Elle est salifiée par la soude** *avec formation d'un sel de sodium et d'eau.*

acide + soude ⟶ sel de sodium + eau.

3° **Elle agit sur les réactifs colorés :** *le tournesol sensible vire au rouge, l'hélianthine jaune devient rouge, la phtaléine reste incolore.*

Le dosage d'un acide s'effectue avec une solution titrée de soude (acidimétrie).

EXERCICES

1. — L'acide phosphorique H_3PO_4 est un triacide. Écrire les réactions de formation des trois sels de sodium par salification de l'acide par la soude. Écrire les trois réactions d'ionisation de l'acide H_3PO_4.

2. — L'acide phosphoreux H_3PO_3 n'est que deux fois acide. Écrire les formules de ses sels de sodium. Écrire les deux réactions d'ionisation.

Rép. : NaH_2PO_3 et Na_2HPO_3.

3. — Dans 10 *cm*³ d'une solution d'acide chlorhydrique, on ajoute quelques gouttes de phtaléine, puis on y verse goutte à goutte une solution normale de soude (40 *g* par litre) jusqu'à virage. Il a fallu verser 12,5 *cm*³ de soude. Quelle est la teneur en acide de la solution chlorhydrique?

Rép. : 1,25 *mole* par litre ou 45,6 *g* de HCl par litre.

4. — On prend 63 *g* d'acide nitrique du commerce et on étend à 1 *l*. On en prélève 20 *cm*³, on y ajoute un peu de phtaléine, puis on y verse goutte à goutte une solution normale de soude (40 *g* par litre); le virage se produit pour 14 *cm*³ de liqueur sodique. Quelle est la teneur en HNO_3 pur de l'acide commercial précédent?

Rép. : 70 p. cent.

CHAPITRE III

FONCTION BASE

16. ***Caractères de la fonction base.*** — La solution aqueuse d'une substance possède la **fonction base** quand elle présente les caractères suivants :

1° **Électrolyse.** — La solution est conductrice du courant électrique; son électrolyse s'accompagne d'un dégagement d'oxygène à l'anode. Cet oxygène provient de la neutralisation d'ions $(OH)^-$ sur l'anode suivie de la réaction secondaire :

$$2\,OH \longrightarrow H_2O + \frac{1}{2}\,O_2\uparrow.$$

Donc : **Une base est un corps qui, en solution dans l'eau, donne des ions $(OH)^-$.**

2° **Action sur les acides.** — La solution d'une base agit sur un acide; il y a formation d'un sel et d'eau. C'est la réaction de **salification** ou *neutralisation* de l'acide par la base.

Base + Acide ⟶ Sel + eau.

Ainsi la chaux éteinte $Ca(OH)_2$ est une base. Avec les acides chlorhydrique et sulfurique, elle donne les réactions :

$$\underset{\text{chaux}}{Ca(OH)_2} + \underset{\text{acide chlorhydrique}}{2\,HCl} \longrightarrow \underset{\text{chlorure de calcium}}{CaCl_2} + \underset{\text{eau.}}{2\,H_2O}; \qquad (1)$$

$$\underset{\text{chaux}}{Ca(OH)_2} + \underset{\text{acide sulfurique}}{H_2SO_4} \longrightarrow \underset{\text{sulfate de calcium}}{CaSO_4} + \underset{\text{eau}}{2\,H_2O}.$$

La réaction est généralement accompagnée d'un *grand dégagement de chaleur.*

INTERPRÉTATION IONIQUE. — Dans l'action de la solution chlorhydrique sur la solution de chaux, la chaux $Ca(OH)_2$, l'acide HCl et le sel $CaCl_2$ sont des électrolytes totalement ionisés :

$$Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca^{++} + 2\,(OH)^-;$$
$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-;$$
$$CaCl_2 \longrightarrow Ca^{++} + 2\,Cl^-.$$

La réaction (1) doit s'écrire :

$$[Ca^{++} + 2\,(OH)^-] + 2\,(H^+ + Cl^-) \longrightarrow (Ca^{++} + 2\,Cl^-) + 2\,H_2O;$$

ou, en supprimant les ions qui ne sont pas intervenus dans la réaction et qui figurent à la fois dans les deux membres :

$$2\,(OH)^- + 2\,H^+ \longrightarrow 2\,H_2O;$$
$$(OH)^- + H^+ \longrightarrow H_2O.$$

La salification d'une base par un acide revient à la formation de l'eau à partir de ses ions.

3° **Réactifs colorés.** — La solution basique agit sur les réactifs colorés :

— **le tournesol sensible vire au bleu,**
— **la phtaléine du phénol incolore vire au rouge violacé,**
— **l'hélianthine reste jaune.**

Enfin rappelons que les solutions basiques ont un *goût de lessive* qui est dû à la présence des ions $(OH)^-$ dans la solution.

Les bases principales sont : la soude NaOH, la potasse KOH, l'ammoniaque NH_4OH, la chaux $Ca(OH)_2$, la baryte $Ba(OH)_2$.

D'une façon générale, **la formule d'une base est $M(OH)_n$**, dans laquelle M représente un *métal*, et son ionisation s'écrit :

$$M(OH)_n \longrightarrow M^{n+} + n\,(OH)^-.$$

17. ***Force d'une base.*** — Au point de vue de l'action sur l'acide chlorhydrique, la soude NaOH et l'ammoniaque NH_4OH sont comparables : une mole d'acide est salifiée par une mole de base.

$$\underset{\text{soude}}{NaOH} + \underset{\text{acide chlorhydrique}}{HCl} \longrightarrow \underset{\text{chlorure de sodium}}{NaCl} + \underset{\text{eau}}{H_2O};$$

$$NH_4OH + HCl \longrightarrow NH_4Cl + H_2O.$$

ammoniaque — acide chlorhydrique — chlorure d'ammonium — eau

Pourtant des liqueurs de même concentration (même nombre de moles par litre) faites avec ces bases n'ont pas la même activité.

Si dans une solution contenant une mole de soude et une mole d'ammoniaque on ajoute une solution contenant une mole d'acide chlorhydrique, on constate qu'il se forme beaucoup plus de chlorure de sodium que de chlorure d'ammonium; on dit que la soude est une base **plus forte** que l'ammoniaque.

Or ce sont les ions $(OH)^-$ présents dans une solution qui donnent à celle-ci ses caractères basiques; plus une solution de concentration donnée contient d'ions $(OH)^-$ par litre, plus elle est active. La force de la base est donc liée à l'ionisation de sa solution.

Pour simplifier, nous n'envisagerons que des solutions de base de formule MOH contenant 1/10 de mole par litre; elles sont dites *décinormales.*

Les bases pour lesquelles l'ionisation est totale en solution décinormale sont des bases fortes.

Si l'ionisation est peu poussée, quelques unités pour cent seulement de molécules dissociées, **la base est faible.** C'est le cas de l'ammoniaque où 1,5 pour cent seulement des molécules sont ionisées dans la solution décinormale.

18. ***Oxydes basiques. Hydroxydes.*** — Les bases NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ peuvent s'obtenir par hydratation des oxydes correspondants Na_2O, K_2O, CaO, BaO. On a par exemple :

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2;$$

chaux vive — eau — chaux éteinte

c'est le passage de la chaux vive à la chaux éteinte.

Ces oxydes Na_2O, K_2O, CaO, BaO, qui par hydratation donnent des bases, sont dits **oxydes basiques.** Ils réagissent sur les acides comme les bases correspondantes, ainsi :

$$CaO + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + H_2O.$$

chaux — acide sulfurique — sulfate de calcium — eau

Mais l'oxyde de fer FeO présente des caractères analogues à la chaux CaO. Il réagit sur les acides de la même manière :

$$\underset{\text{oxyde de fer}}{FeO} + \underset{\text{acide sulfurique}}{H_2SO_4} \longrightarrow \underset{\text{sulfate de fer}}{FeSO_4} + \underset{\text{eau}}{H_2O}.$$

Il lui correspond le composé $Fe(OH)_2$ comparable à $Ca(OH)_2$ avec cette différence que $Fe(OH)_2$ est **insoluble** et que, d'autre part, on ne peut pas l'obtenir par action directe de l'eau sur l'oxyde FeO. L'oxyde de fer FeO est encore dit *oxyde basique*; le composé $Fe(OH)_2$, qui s'appelle *hydroxyde ferreux*, doit être considéré comme une **base insoluble.**

Le caractère fondamental d'un oxyde basique est donc de s'unir à un acide pour donner un sel et de l'eau :

oxyde basique + acide ⟶ sel + eau.

Tels sont les corps FeO, MgO, NiO, CuO.

A ces oxydes basiques correspondent les **hydroxydes** $Fe(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Cu(OH)_2$ qui réagissent sur les acides comme des bases :

$$\underset{\text{hydroxyde de cuivre}}{Cu(OH)_2} + \underset{\text{acide sulfurique}}{H_2SO_4} \longrightarrow \underset{\text{sulfate de cuivre}}{CuSO_4} + \underset{\text{eau}}{2\,H_2O}.$$

REMARQUES. — 1° L'hydroxyde chauffé peut perdre de l'eau et l'on obtient l'oxyde basique correspondant. Ainsi l'hydroxyde de cuivre $Cu(OH)_2$ bleu donne, à 250 °C, l'oxyde basique CuO noir.

2° Un oxyde en présence d'eau ne donne pas *nécessairement* un hydroxyde; c'est le cas de CuO ou FeO sur lesquels l'eau est sans action. Les hydroxydes correspondants s'obtiennent par action d'une base sur un sel; toutefois rappelons que l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ s'obtient par action de l'eau sur la chaux vive.

19. ***Action des bases sur les sels.*** — Dans une solution de sulfate ferreux $FeSO_4$, versons de la soude (fig. 8); nous voyons se former un précipité *verdâtre*, c'est de l'*hydroxyde ferreux* $Fe(OH)_2$.

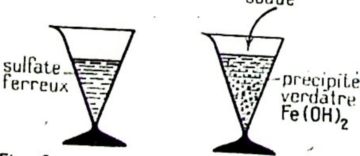


Fig. 8. — *La soude précipite l'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$ de son sel.*

Avec le sulfate de cuivre, l'addition de soude donne un précipité *bleu* d'hydroxyde de cuivre $Cu(OH)_2$. D'une manière générale :

Les bases solubles réagissent sur les sels des bases insolubles, il se forme un précipité d'hydroxyde.

La réaction observée avec le sulfate ferreux s'écrit :

$$FeSO_4 + 2\,NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + Fe(OH)_2 \downarrow \quad (1)$$

sulfate ferreux — *soude* — *sulfate de sodium* — *hydroxyde ferreux*

INTERPRÉTATION IONIQUE. — Les corps qui interviennent dans l'action de la soude sur le sulfate ferreux sont totalement ionisés.

$$FeSO_4 \longrightarrow Fe^{++} + SO_4^{--};$$
$$NaOH \longrightarrow Na^{+} + (OH)^{-};$$
$$Na_2SO_4 \longrightarrow 2\,Na^{+} + SO_4^{--}.$$

La réaction (1) doit s'écrire :

$$(Fe^{++} + SO_4^{--}) + 2\,[Na^{+} + (OH)^{-}] \longrightarrow (2\,Na^{+} + SO_4^{--}) + Fe(OH)_2 \downarrow$$

ou, en supprimant les ions qui figurent à la fois dans les deux membres :

$$Fe^{++} + 2\,(OH)^{-} \longrightarrow Fe(OH)_2 \downarrow$$

La précipitation de l'hydroxyde est due à la combinaison des ions métal du sel avec les ions $(OH)^-$ *de la base.*

20. ***Dosage d'une solution basique.*** — Il s'agit d'en chercher le **titre**, c'est-à-dire la quantité de base pure contenue dans un litre de solution. Cette quantité de base peut s'exprimer soit en *moles*, soit en *masse*.

1° **Principe.** — *On salifie exactement la solution basique par une liqueur acide de titre connu.*

Une liqueur titrée acide est dite **normale** lorsqu'elle contient un atome-gramme d'*hydrogène acide* par litre (un ion-gramme H^+), soit une mole de HCl (monoacide) ou une demi-mole de H_2SO_4 (biacide)[1].

1. On emploie également les solutions *décinormales* dont les concentrations sont dix fois plus faibles $\left(\frac{1}{10}\text{ HCl par litre ou }\frac{1}{20}\text{ }H_2SO_4\text{ par litre}\right)$.

Dans un volume connu de la solution basique (10 cm^3 par exemple), on verse la liqueur acide titrée jusqu'à disparition des caractères basiques du liquide. Cette disparition peut être mise en évidence par le virage d'un réactif coloré, par exemple l'*hélianthine*, qui donne une coloration virant du jaune au rouge dès qu'il y a une goutte d'acide en excès.

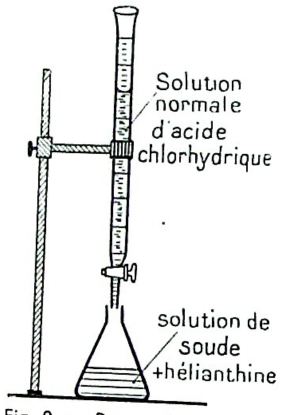


Fig. 9. — *Dosage d'une solution de soude.*

2° **Mode opératoire.** — Soit à doser une solution de soude NaOH avec une solution normale d'acide chlorhydrique HCl.

Avec une pipette prélevons 10 cm^3 de la solution basique, versons-les dans une fiole conique et ajoutons quelques gouttes d'hélianthine (coloration jaune). Remplissons une burette graduée avec la solution normale d'acide chlorhydrique (fig. 9).

La fiole étant sous la burette, repérons le niveau de l'acide chlorhydrique, puis faisons tomber progressivement la solution acide jusqu'à virage au rouge. Repérons de nouveau le niveau du liquide dans la burette, d'où nous déduisons le volume d'acide versé, soit par exemple 8 cm^3.

3° **Calcul du titre.** — La réaction de salification s'écrit :

$$\underset{\text{soude}}{NaOH} + \underset{\text{acide chlorhydrique}}{HCl} \longrightarrow \underset{\text{chlorure de sodium}}{NaCl} + \underset{\text{eau}}{H_2O}. \qquad (1)$$

1 *litre* de solution normale chlorhydrique contient 1 HCl.
1 cm^3. . . . . contient 1/1 000 HCl.
8 cm^3. . . . . contiennent 0,008 HCl.

Or, d'après la réaction (1), une mole d'acide réagit sur une mole de soude; donc 0,008 HCl réagissent sur 0,008 NaOH qui sont contenus dans les 10 cm^3 de la solution basique étudiée, c'est-à-dire que la solution basique contient :

$$0{,}008 \times \frac{1\,000}{10} = 0{,}8 \text{ mole par litre.}$$

Comme NaOH = 40, un litre de la solution à doser contient :

$$40 \times 0{,}8 = 32\ g \text{ de NaOH par litre.}$$

On peut donc dire que :
— la solution à doser contient 0,8 mole par litre
— ou encore qu'elle renferme 32 *g* de NaOH par litre.

Le dosage des bases avec une solution acide titrée s'appelle l'alcalimétrie.

Signalons enfin que, pour les bases *fortes*, comme la soude NaOH, la potasse KOH, on peut remplacer l'hélianthine par la *phtaléine*.

RÉSULTATS FONDAMENTAUX

Une base est un corps qui, en solution dans l'eau, donne des ions $(OH)^-$. *Pour une* **base forte,** *l'ionisation est totale.*

La solution aqueuse d'une **base** *présente les caractères suivants :*

1° **Elle est électrolysable :** *il y a dégagement d'oxygène à l'anode;*

2° **Elle est salifiée par les acides** *avec formation d'un sel et d'eau;*

acide + base ⟶ sel + eau.

3° **Elle agit sur les réactifs colorés :** *le tournesol sensible vire au bleu, la phtaléine incolore devient rouge violacé.*

*Les bases solubles réagissent sur les sels des bases insolubles; il se forme un précipité d'***hydroxyde.**

Pour **doser** *une base, on salifie exactement la solution par une liqueur acide de titre connu, en présence d'un indicateur coloré* **(alcalimétrie).**

EXERCICES

5. — Écrire les formules des réactions de l'acide chlorhydrique avec l'oxyde ferreux FeO et avec l'oxyde ferrique Fe_2O_3.

6. — On prélève 10 cm^3 d'une solution de soude que l'on teinte par la phtaléine, on ajoute une solution sulfurique à 1/2 H_2SO_4 par litre; le virage se produit pour 10 cm^3 de cette solution : quel est le titre de la solution alcaline?

Rép. : 1 *mole* par litre (solution normale).

7. — Déterminer le volume d'ammoniac nécessaire pour transformer en sulfate neutre $(NH_4)_2SO_4$ 100 *kg* d'acide sulfurique pur. Quelle est la masse du sel obtenu?

Rép. : 1° 45,7 m^3; 2° 135 *kg*.

Dans un volume connu de la solution basique (10 cm^3 par exemple), on verse la liqueur acide titrée jusqu'à disparition des caractères basiques du liquide. Cette disparition peut être mise en évidence par le virage d'un réactif coloré, par exemple l'*hélianthine*, qui donne une coloration virant du jaune au rouge dès qu'il y a une goutte d'acide en excès.

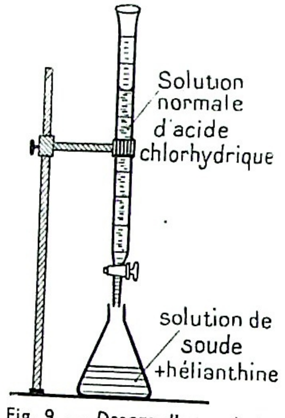


Fig. 9. — *Dosage d'une solution de soude.*

2° **Mode opératoire.** — Soit à doser une solution de soude NaOH avec une solution normale d'acide chlorhydrique HCl.

Avec une pipette prélevons 10 cm^3 de la solution basique, versons-les dans une fiole conique et ajoutons quelques gouttes d'hélianthine (coloration jaune). Remplissons une burette graduée avec la solution normale d'acide chlorhydrique (fig. 9).

La fiole étant sous la burette, repérons le niveau de l'acide chlorhydrique, puis faisons tomber progressivement la solution acide jusqu'à virage au rouge. Repérons de nouveau le niveau du liquide dans la burette, d'où nous déduisons le volume d'acide versé, soit par exemple 8 cm^3.

3° **Calcul du titre.** — La réaction de salification s'écrit :

$$\underset{\text{soude}}{\mathbf{NaOH}} + \underset{\text{acide chlorhydrique}}{\mathbf{HCl}} \longrightarrow \underset{\text{chlorure de sodium}}{\mathbf{NaCl}} + \underset{\text{eau}}{\mathbf{H_2O}}. \qquad (1)$$

1 *litre* de solution normale chlorhydrique contient 1 HCl.
1 cm^3. . . . . contient 1/1 000 HCl.
8 cm^3. . . . . contiennent 0,008 HCl.

Or, d'après la réaction (1), une mole d'acide réagit sur une mole de soude; donc 0,008 HCl réagissent sur 0,008 NaOH qui sont contenus dans les 10 cm^3 de la solution basique étudiée, c'est-à-dire que la solution basique contient :

$$0{,}008 \times \frac{1\,000}{10} = 0{,}8 \text{ mole par litre.}$$

Comme NaOH = 40, un litre de la solution à doser contient :

$$40 \times 0{,}8 = 32\ g \text{ de NaOH par litre.}$$

On peut donc dire que :
— la solution à doser contient 0,8 mole par litre
— ou encore qu'elle renferme 32 *g* de NaOH par litre.

Le dosage des bases avec une solution acide titrée s'appelle l'alcalimétrie.

Signalons enfin que, pour les bases *fortes*, comme la soude NaOH, la potasse KOH, on peut remplacer l'hélianthine par la *phtaléine*.

RÉSULTATS FONDAMENTAUX

Une base est un corps qui, en solution dans l'eau, donne des ions $(OH)^-$. *Pour une* **base forte,** *l'ionisation est totale.*

La solution aqueuse d'une **base** *présente les caractères suivants :*

1° **Elle est électrolysable :** *il y a dégagement d'oxygène à l'anode;*

2° **Elle est salifiée par les acides** *avec formation d'un sel et d'eau;*

acide + base ⟶ sel + eau.

3° **Elle agit sur les réactifs colorés :** *le tournesol sensible vire au bleu, la phtaléine incolore devient rouge violacé.*

*Les bases solubles réagissent sur les sels des bases insolubles; il se forme un précipité d'***hydroxyde.**

Pour **doser** *une base, on salifie exactement la solution par une liqueur acide de titre connu, en présence d'un indicateur coloré* **(alcalimétrie).**

EXERCICES

5. — Écrire les formules des réactions de l'acide chlorhydrique avec l'oxyde ferreux FeO et avec l'oxyde ferrique Fe_2O_3.

6. — On prélève 10 *cm*³ d'une solution de soude que l'on teinte par la phtaléine, on ajoute une solution sulfurique à 1/2 H_2SO_4 par litre; le virage se produit pour 10 *cm*³ de cette solution : quel est le titre de la solution alcaline?

Rép. : 1 *mole* par litre (solution normale).

7. — Déterminer le volume d'ammoniac nécessaire pour transformer en sulfate neutre $(NH_4)_2SO_4$ 100 *kg* d'acide sulfurique pur. Quelle est la masse du sel obtenu?

Rép. : 1° 45,7 *m*³; 2° 135 *kg*.

CHAPITRE IV

FONCTION SEL

21. ***Caractères de la fonction sel.*** — Les *sels* sont des corps qui résultent de l'action d'un acide sur une base :

acide + base ⟶ sel + eau.

Ils possèdent les propriétés suivantes :

1° **Électrolyse.** — La solution aqueuse d'un sel conduit le courant électrique, son électrolyse donne un dépôt de *métal* à la cathode; **un sel est donc un électrolyte.**

Comme tout électrolyte, un sel est ionisé; mais **l'ionisation d'un sel est toujours totale,** le métal passant à l'état d'ion positif.

Ainsi, les solutions de chlorure de sodium NaCl, de sulfate de sodium Na_2SO_4 et de chlorure de calcium $CaCl_2$ sont ionisées suivant les réactions :

$$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-;$$
$$Na_2SO_4 \longrightarrow 2\,Na^+ + SO_4^{--};$$
$$CaCl_2 \longrightarrow Ca^{++} + 2\,Cl^-.$$

2° **Formation.** — *Un sel peut toujours être engendré par la combinaison d'un acide et d'une base.*

Ainsi le sel marin, NaCl, qui est un produit naturel, possède la fonction sel. Il peut être obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur la soude et évaporation de la solution :

$$\underset{\text{acide chlorhydrique}}{HCl} + \underset{\text{soude}}{NaOH} \longrightarrow \underset{\text{chlorure de sodium}}{NaCl} + \underset{\text{eau}}{H_2O}.$$

3° **Formule.** — *La formule d'un sel se déduit de celle de l'acide correspondant par le remplacement des atomes d'hydrogène acide par des atomes de métal.*

Cette substitution peut quelquefois être effectivement réalisée par action directe de l'acide sur le métal. Ainsi le chlorure de zinc $ZnCl_2$, peut s'obtenir par attaque du zinc par l'acide chlorhydrique et évaporation de la solution :

$$\underset{\text{acide chlorhydrique}}{2\,HCl} + \underset{\text{zinc}}{Zn} \longrightarrow \underset{\text{chlorure de zinc}}{ZnCl_2} + \underset{\text{hydrogène}}{H_2\uparrow}.$$

Mais remarquons que le remplacement ne se fait pas nécessairement atome à atome. Si dans NaCl, l'atome Na s'est substitué à *un* H de HCl, dans le chlorure de zinc $ZnCl_2$ l'atome Zn a pris la place de *deux* H.

En général, un atome d'un métal se substitue à un nombre *fixe*, *n*, d'hydrogène acide : $n = 1$ pour le sodium; $n = 2$ pour le zinc, $n = 3$ pour l'aluminium. Ce nombre *n* s'appelle la **valence** du métal.

Pour déduire la formule d'un sel de celle de l'acide, ou inversement, il est indispensable de connaître la valence des métaux. Nous nous bornons aux principaux :

Monovalent (*valence* 1)		**Bivalent** (*valence* 2)		**Trivalent** (*valence* 3)	
Sodium . . .	**Na**	*Calcium* . . .	**Ca**	*Aluminium* . .	**Al**
Potassium. .	**K**	*Baryum* . . .	**Ba**	*Chrome*. . . .	**Cr**
Ammonium[1].	**NH_4**	*Zinc*.	**Zn**	*Fer*	**Fe**
Argent . . .	**Ag**	*Cuivre*. . . .	**Cu**	(*sels ferriques*).	
		Plomb. . . .	**Pb**		
		Fer	**Fe**		
		(*sels ferreux*).			

Les ions correspondant à ces métaux portent un nombre de charges positives égal à leur valence (§ 3). On a donc les ions : Na^+, Ag^+, Zn^{++}, Cu^{++}, Al^{+++}.

Remarquons que le fer possède *deux* valences (2 et 3) et donne ainsi deux séries distinctes de sels (ferreux et ferriques); il y a donc deux types d'ions correspondants : les ions ferreux Fe^{++}

1. Dans les réactions chimiques, le groupement NH_4 appelé *ammonium*, joue le rôle d'un métal monovalent.

et les ions ferriques Fe^{+++}. Par exemple, il y a deux chlorures de fer : le chlorure ferreux $FeCl_2$ dont l'ionisation s'écrit :

$$\mathbf{FeCl_2 \longrightarrow Fe^{++} + 2\,Cl^-};$$

et le chlorure ferrique $FeCl_3$ dont l'ionisation s'écrit :

$$\mathbf{FeCl_3 \longrightarrow Fe^{+++} + 3\,Cl^-}.$$

22. ***Action sur les réactifs colorés.*** — On pourrait s'attendre à une action nulle, or il n'en est pas toujours ainsi.

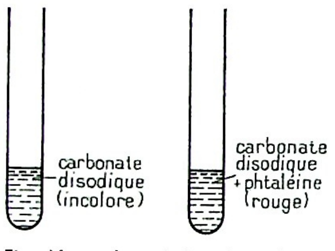


Fig. 10. — *La solution de carbonate disodique est basique à la phtaléine.*

Dans une solution de carbonate disodique Na_2CO_3 versons quelques gouttes de phtaléine (fig. 10), le liquide devient *rouge violacé*, c'est-à-dire que nous observons la même réaction qu'avec une solution *basique* (§ 16, 3°).

Par contre, si nous ajoutons du tournesol sensible à une solution de chlorure d'aluminium, nous constatons un virage au *rouge*, c'est-à-dire la même coloration qu'avec une solution *acide*.

Enfin, la solution de chlorure de sodium n'agit pas sur les réactifs colorés.

On a donc tous les cas. Ceci nous indique que l'action d'une solution sur un réactif coloré n'est pas *suffisante* pour décider s'il s'agit d'un acide, d'une base ou d'un sel.

23. ***Dissolution et cristallisation des sels.*** — Les sels sont fréquemment solubles dans l'eau et les solutions ainsi obtenues cristallisent facilement soit par refroidissement, soit par évaporation du solvant.

1° **Dissolution.** — La quantité maximum de sel que l'on peut dissoudre dans un litre d'eau est très variable d'un sel à l'autre. Ainsi, dans un litre d'eau à 80 °C, on peut dissoudre 1 700 *g* de nitrate de potassium KNO_3, tandis qu'avec le sel marin NaCl la quantité maximum n'est que de 340 *g*.

Par contre, le sulfate de baryum $BaSO_4$ est pratiquement insoluble (moins de 2 *mg* par litre).

Au point de vue de la solubilité des sels, signalons simplement que :

— les *chlorures sont généralement solubles.* Parmi les chlorures insolubles, nous en citerons un seul : le **chlorure d'argent** AgCl;

— les *sulfates sont généralement solubles.* Nous retiendrons une exception : le **sulfate de baryum** $BaSO_4$.

Quand on met un sel insoluble BA dans l'eau, il s'en dissout extrêmement peu et la solution contient très peu d'ions B^+ et d'ions A^-. Inversement, **si on met en présence des ions B^+ et des ions A^- d'un sel insoluble, ils ne peuvent coexister qu'en très petite quantité dans la solution et le sel BA précipite.**

2° **Cristallisation.** — Faisons une solution concentrée et chaude de nitrate de potassium KNO_3, puis laissons-la refroidir. Il se forme des cristaux qui correspondent à la formule KNO_3.

Recommençons la même expérience avec du carbonate de sodium Na_2CO_3; la solution laisse déposer par refroidissement des cristaux qui correspondent à la formule Na_2CO_3, 10 H_2O. Nous obtenons, non pas le sel lui-même, mais une combinaison du sel anhydre avec l'eau que l'on appelle un **hydrate salin.**

Les hydrates des sels sont nombreux. Les beaux cristaux bleus de sulfate de cuivre sont formés par l'hydrate $CuSO_4$, 5 H_2O, tandis que le sel anhydre $CuSO_4$ est une poudre blanche.

24. ***Action des sels sur les acides, les bases et les sels.*** — Nous avons déjà étudié quelques réactions de ce groupe (§ 11, 3° et § 19); nous allons reprendre cette question d'une manière plus générale.

1° **Sel + acide.** — Dans une solution de nitrate d'argent $AgNO_3$, versons de l'acide chlorhydrique. Nous voyons apparaître un abondant précipité blanc de chlorure d'argent AgCl.

$$\underset{\text{nitrate d'argent}}{AgNO_3} + \underset{\text{acide chlorhydrique}}{HCl} \longrightarrow \underset{\text{acide nitrique}}{HNO_3} + \underset{\text{chlorure d'argent}}{AgCl\downarrow}.$$

Voyons ce qui se passe en faisant intervenir l'ionisation des acides et des sels. La réaction précédente s'écrit :

$$(Ag^+ + NO_3^-) + (H^+ + Cl^-) \longrightarrow (H^+ + NO_3^-) + AgCl\downarrow;$$

ou :

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl\downarrow.$$

C'est la combinaison des ions Ag^+ et Cl^- mis en présence qui produit le précipité de chlorure d'argent et cette combinaison a nécessairement lieu puisque nous avons vu (§ 23) que les ions d'un sel insoluble ne peuvent coexister en solution qu'en très petite quantité.

D'une façon générale, si un sel BA est insoluble, le mélange d'une solution contenant des ions B^+ (base ou sel) avec une solution contenant des ions A^- (acide ou sel) s'accompagne d'une précipitation du sel BA et la réaction est totale.

De même si un électrolyte BA est volatil, le mélange d'une solution contenant des ions B^+ avec une solution contenant des ions A^- s'accompagne d'une *élimination du composé volatil BA* qui se dégage et la réaction est totale.

Quand on mélange une solution acide et une solution saline il n'y aura réaction que s'il se forme un précipité ou un corps volatil; sinon les ions restent en solution sans réagir. Par suite :

Un acide agissant sur un sel dissous produit une réaction complète si l'un des corps susceptibles de se former s'élimine de la solution parce que, dans les conditions de l'expérience, il est insoluble ou volatil.

2° **Sel + base.** — Dans une solution de sulfate ferreux $FeSO_4$, ajoutons de la soude. Il se forme un précipité verdâtre d'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$:

$$\underset{\text{sulfate ferreux}}{FeSO_4} + \underset{\text{soude}}{2\,NaOH} \longrightarrow \underset{\text{hydroxyde ferreux}}{\underset{\downarrow}{Fe(OH)_2}} + \underset{\text{sulfate de sodium}}{Na_2SO_4}.$$

La réaction sel + base n'a pas toujours lieu, il faut que l'un des produits de la réaction soit *insoluble* ou *volatil* pour que celle-ci soit complète et l'interprétation ionique se fait comme précédemment.

La réaction de la soude sur le sulfate ferreux s'écrit :

$$(Fe^{++} + SO_4^{--}) + 2\,[Na^+ + (OH)^-] \longrightarrow \underset{\downarrow}{Fe(OH)_2} + (2\,Na^+ + SO_4^{--});$$

ou :

$$Fe^{++} + 2\,(OH)^- \longrightarrow \underset{\downarrow}{Fe(OH)_2}.$$

L'hydroxyde $Fe(OH)_2$ étant insoluble, les ions Fe^{++} et $(OH)^-$ ne peuvent coexister dans la solution en quantités appréciables, d'où le précipité.

3° **Sel + sel.** — Dans une solution de sulfate disodique Na_2SO_4, versons une solution de chlorure de baryum $BaCl_2$. Nous voyons se former un abondant précipité blanc de sulfate de baryum $BaSO_4$:

$$\underset{\text{sulfate de sodium}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{chlorure de baryum}}{BaCl_2} \longrightarrow \underset{\text{sulfate de baryum}}{BaSO_4 \downarrow} + \underset{\text{chlorure de sodium}}{2\,NaCl.}$$

La réaction sel + sel n'a pas toujours lieu ; on l'observe si l'un des produits susceptibles de se former est *insoluble* ou *volatil* et l'interprétation ionique se fait comme ci-dessus.

La réaction du sulfate de sodium sur le chlorure de baryum s'écrit :

$$(2\,Na^+ + SO_4^{--}) + [Ba^{++} + 2\,Cl^-] \longrightarrow BaSO_4 \downarrow + 2\,(Na^+ + Cl^-) ;$$

ou :

$$SO_4^{--} + Ba^{++} \longrightarrow BaSO_4 \downarrow.$$

Le sulfate de baryum étant insoluble, les ions Ba^{++} et SO_4^{--} ne peuvent coexister en quantités appréciables dans la solution, d'où la formation du précipité.

4° **Conclusion.** — Les réactions précédentes (sel + acide, sel + base, sel + sel) n'ont lieu que si l'un des produits de la réaction est *insoluble* ou *volatil*. D'où la Règle de Berthollet qui s'énonce ainsi :

Un acide, une base ou un sel dissous agissant sur un autre sel dissous produisent une réaction complète si l'une des substances susceptibles de se former peut s'éliminer parce qu'elle est insoluble ou volatile dans les conditions de l'expérience.

Rappelons enfin qu'un corps *instable* doit être considéré comme insoluble ou volatil si l'un des produits de sa décomposition est insoluble ou volatil. C'est le cas de l'acide sulfureux H_2SO_3 et de l'acide carbonique H_2CO_3.

Pour pouvoir appliquer la règle de Berthollet, il faut connaître l'*insolubilité* et la *volatilité* des acides, des bases et des sels. Rappelons simplement quelques résultats :

Acides volatils : chlorhydrique, sulfureux, carbonique.
Base volatile : ammoniaque.
Bases insolubles : les hydroxydes des métaux usuels (Fe, Cu, Al).
Sels insolubles : sulfate de baryum, chlorure d'argent.

RÉSULTATS FONDAMENTAUX

Les **sels** *présentent les caractères suivants :*

1° *Leurs solutions sont* **électrolysables** *et totalement ionisées; le métal se dépose à la cathode.*

2° *On peut toujours les considérer comme résultant de la* **salification** *d'un acide par une base.*

3° *Leurs formules se déduisent de celles des acides correspondants en remplaçant les atomes d'hydrogène acide par des atomes de métal, en tenant compte de la* **valence.**

Un acide, une base ou un sel dissous agit sur un sel dissous suivant une réaction complète si l'une des substances susceptibles de se former est **insoluble** *ou* **volatile** *dans les conditions de l'expérience* (Règle de Berthollet).

EXERCICES

8. — Écrire les réactions de salification qui produisent les sels suivants que l'on fait cristalliser :

$CaCl_2$, $(NH_4)_2SO_4$, $Ba(NO_3)_2$, $NaHCO_3$.

9. — Prévoir, par application de la règle de Berthollet, les réactions qui se passent quand on mélange les solutions suivantes :

$BaCl_2 + CuSO_4$ $\quad$ $FeCl_3 + NaOH$

$BaCl_2 + AgNO_3$ $\quad$ $NH_4Cl + Ca(OH)_2$.

Écrire les réactions d'ions correspondantes.

10. — Le phosphate d'argent Ag_3PO_4 est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides. Que se passe-t-il lorsque l'on verse du nitrate d'argent :

a) dans une solution de phosphate trisodique Na_3PO_4;

b) dans une solution d'acide phosphorique H_3PO_4?

Rép. : *a*) précipité Ag_3PO_4; *b*) Rien.

11. — On traite une solution de sulfate de potassium K_2SO_4 par une solution de baryte $Ba(OH)_2$. Qu'obtient-on après filtration?

CHAPITRE V

OXYDATION ET RÉDUCTION

I. — *GÉNÉRALITÉS*

25\. ***Oxydation.*** — L'oxygène est l'un des corps simples qui a la plus grande activité chimique. Nous savons qu'il se combine aux métaux (Na, Mg, Al), aux métalloïdes (H, S, C, P) et qu'il peut se fixer sur de nombreux composés (SO_2, CO). Toutes ces réactions où il y a fixation d'oxygène s'appellent des **oxydations.**

Oxyder un corps, c'est lui ajouter de l'oxygène pour obtenir un ou plusieurs corps nouveaux; les corps susceptibles de fournir l'oxygène s'appellent des **oxydants.**

Ainsi l'hydrogène sulfuré H_2S brûle dans un excès d'oxygène avec formation de gaz sulfureux SO_2 et d'eau. Il y a *oxydation de l'hydrogène sulfuré* suivant la réaction :

$$\underset{\text{hydrogène sulfuré}}{2\,H_2S} + \underset{\text{oxygène}}{3\,O_2} \longrightarrow \underset{\text{gaz sulfureux}}{2\,SO_2} + \underset{\text{eau}}{2\,H_2O}.$$

L'oxydant est ici l'oxygène gazeux.

De même, le passage de l'oxyde ferreux FeO à l'oxyde ferrique Fe_2O_3 est une oxydation :

$$4\,FeO + O_2 \longrightarrow 2\,Fe_2O_3.$$

Or l'oxyde ferreux FeO avec un acide donne un *sel ferreux* (par exemple le chlorure ferreux $FeCl_2$); de même l'oxyde ferrique Fe_2O_3 conduit aux *sels ferriques* (par exemple le chlorure ferrique $FeCl_3$). Le passage d'un sel ferreux à un sel ferrique est analogue à la transformation de l'oxyde ferreux en oxyde ferrique, nous dirons encore, par extension, que c'est une oxydation.

Dans une solution de chlorure ferreux $FeCl_2$, il y a des ions *ferreux* Fe^{++} et des ions chlorure Cl^-; dans une solution de chlo-

rure ferrique $FeCl_3$, il y a des ions *ferriques* Fe^{+++} et des ions chlorure Cl^-. L'oxydation du sel ferreux en sel ferrique revient à la transformation de l'ion ferreux Fe^{++} en ion ferrique Fe^{+++}, c'est-à-dire à la **perte d'un électron** par l'ion Fe^{++}, ce que nous écrivons :

$$\underset{\text{ion ferreux}}{Fe^{++}} \longrightarrow \underset{\text{ion ferrique}}{Fe^{+++}} + \underset{\text{électron}}{e^-}.$$

D'une façon générale : **Tout atome qui cède des électrons subit une oxydation.**

26. ***Nombre d'oxydation.*** — Nous n'envisagerons la notion de *nombre d'oxydation* que pour les atomes à l'état d'*ions* ou à l'état d'oxyde.

1° **Nombre d'oxydation d'un atome à l'état d'ion.** — Dans le passage de l'ion ferreux Fe^{++} à l'ion ferrique Fe^{+++}, la charge positive de l'ion passe de deux à trois; nous dirons que le **nombre d'oxydation du fer**[1] est 2 dans l'ion ferreux et les sels ferreux, 3 dans l'ion ferrique et les sels ferriques.

Le nombre d'oxydation d'un atome à l'état d'ion positif est égal au nombre de charges élémentaires positives de cet ion.

A un ion monoatomique chargé *négativement* et portant *n* charges élémentaires négatives, correspond pour l'élément un nombre d'oxydation **négatif** — ***n***. Ainsi, dans le cas de l'ion Cl^-, le nombre d'oxydation du chlore est égal à — 1.

Ainsi le sodium a pour nombre d'oxydation + 1 dans les sels de sodium (ion Na^+), le soufre a pour nombre d'oxydation — 2 dans les sulfures (ion S^{--}).

2° **Nombre d'oxydation d'un atome dans un oxyde.** — Dans l'oxyde ferreux FeO, le fer a même degré d'oxydation que dans tous les composés ferreux, donc même nombre d'oxydation c'est-à-dire 2; or ce nombre représente le nombre de valences échangées entre le fer et l'oxygène. D'une façon générale, pour un oxyde AO_n où l'élément A échange 2 *n* valences avec l'oxygène, le nombre d'oxydation de l'atome A est 2 *n*.

Ainsi dans l'anhydride sulfureux SO_2 le nombre d'oxydation du soufre est + 4, dans l'anhydride sulfurique le nombre d'oxydation du soufre est + 6, dans l'eau H_2O le nombre d'oxydation

1. On dit aussi : *degré d'oxydation* du fer.

de l'hydrogène est + 1 car un atome d'oxygène échange deux valences avec *deux* atomes d'hydrogène.

Dans un corps simple, l'atome n'a subi aucune oxydation; *son nombre d'oxydation est nul.* **Dans un corps simple, le nombre d'oxydation de l'élément est zéro.**

3° **Variation du nombre d'oxydation dans une oxydation.** — Dans l'oxydation d'un sel ferreux $(Fe)^{++}$ en sel ferrique (Fe^{+++}), le nombre d'oxydation du fer passe de 2 à 3; il *augmente* d'une unité.

Dans l'oxydation de l'anhydride sulfureux SO_2 en anhydride sulfurique SO_3, le nombre d'oxydation du soufre passe de 4 à 6; il *augmente* de deux unités.

D'une façon générale : **Une oxydation correspond à une *augmentation* du nombre d'oxydation.**

27. ***Réduction.*** — Les corps qui agissent facilement sur l'oxygène sont susceptibles de le prendre aux composés qui en contiennent; cette perte d'oxygène par un corps s'appelle une *réduction.*

Réduire un corps, c'est lui enlever de l'oxygène; les substances que l'on utilise à cet effet sont appelées des **réducteurs.**

Ainsi le magnésium brûle dans le gaz carbonique et il reste du carbone :

$$\underset{\text{gaz carbonique}}{CO_2} + \underset{\text{magnésium}}{2\,Mg} \longrightarrow \underset{\text{carbone}}{C} + \underset{\text{oxyde de magnésium}}{2\,MgO.}$$

Le gaz carbonique a été *réduit* par le magnésium.

Remarquons que la réaction précédente peut aussi être considérée comme une *oxydation du magnésium* par le gaz carbonique.

Il faut donc parler de réaction d'*oxydation d'une substance* ou de réaction *de réduction d'un corps,* mais ne pas employer les termes oxydation ou réduction sans préciser le corps que l'on considère. D'une façon générale, l'oxydation d'un corps A par un corps B est aussi la réduction de B par A; on a :

corps réducteur + oxydant
⟶ corps oxydé + oxydant réduit.

Comme dans la même réaction, il y a oxydation d'un corps et réduction d'un autre corps, cette réaction est appelée réaction **d'oxydo-réduction.**

La réduction de l'oxyde ferrique donne de l'oxyde ferreux et, plus généralement, le passage d'un sel ferrique au sel ferreux est une *réduction du sel ferrique.* Or, en solution, ce sont les ions ferriques Fe^{+++} et les ions ferreux Fe^{++} qui interviennent, la réduction d'un sel ferrique en sel ferreux revient à la transformation de l'ion ferrique Fe^{+++} en ion ferreux Fe^{++}, c'est-à-dire à un **gain d'électron,** ce que nous écrivons.

$$\underset{\text{ion ferrique}}{Fe^{+++}} + \underset{\text{électron}}{e^-} \longrightarrow \underset{\text{ion ferreux}}{Fe^{++}}.$$

D'une façon générale : **Tout atome qui gagne des électrons subit une réduction.**

Voyons maintenant ce qui se passe au point de vue du *nombre* d'oxydation des éléments :

— Considérons la réaction :

$$\underset{\text{gaz carbonique}}{CO_2} + \underset{\text{magnésium}}{2\,Mg} \longrightarrow \underset{\text{carbone}}{C} + \underset{\text{oxyde de magnésium}}{2\,MgO}.$$

Le carbone dont le nombre d'oxydation est $+4$ dans CO_2 passe à l'état de corps simple où son nombre d'oxydation est *zéro*; le nombre d'oxydation du carbone *diminue* de 4 unités.

— Dans la réduction du sel ferrique (Fe^{+++}) en sel ferreux, le nombre d'oxydation du fer passe de 3 à 2, il *diminue* d'une unité.

D'une façon générale : **Une réduction correspond à une *diminution* du nombre d'oxydation.**

28. ***Application du nombre d'oxydation.*** — Dans la réaction d'oxydo-réduction :

$$CO_2 + 2\,Mg \longrightarrow C + 2\,MgO, \qquad (1)$$

deux éléments ont changé de nombre d'oxydation : le carbone et le magnésium.

Le nombre d'oxydation de l'atome de carbone passe de $+4$ à 0.

Le nombre d'oxydation de chaque atome de magnésium passe de 0 à $+2$.

Finalement les 2 atomes de magnésium ont gagné les 4 degrés d'oxydation perdus par l'atome de carbone. Ce résultat est général :

Dans une réaction d'oxydo-réduction, l'augmentation de la somme des nombres d'oxydation des atomes qui s'oxydent est égale à la diminution de la somme des nombres d'oxydation des atomes qui sont réduits.

La considération du nombre d'oxydation permet :
— de se rendre compte des éléments qui sont oxydés et de ceux qui sont réduits;
— de vérifier l'exactitude des coefficients de la réaction.

II. — *OXYDATION*

Nous distinguerons deux modes d'oxydation :

— *par l'oxygène;*
— *par les oxydants.*

29. ***Oxydation par l'oxygène.*** — Elle peut s'effectuer avec l'oxygène gazeux *seul* ou en présence d'un *catalyseur.*

1° **Sans catalyseur.** — Dans un tube à essai retourné sur la cuve à eau et contenant de l'air introduisons un morceau de phosphore blanc (fig. 11). Il se forme des fumées blanches d'anhydride phosphorique P_2O_5 et nous voyons l'eau s'élever progressivement dans le tube : le phosphore s'est combiné lentement à l'oxygène de l'air, *à froid.*

$$2\,P + \frac{5}{2}\,O_2 \longrightarrow P_2O_5.$$

Il y a *oxydation du phosphore* par l'oxygène de l'air.

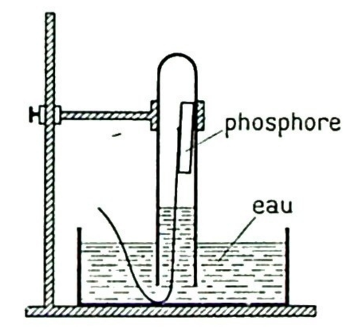


Fig. 11. — Oxydation lente du phosphore.

Mais les oxydations à froid par l'oxygène sont souvent difficiles; par contre, *à chaud,* elles sont plus faciles et plus violentes.

Ainsi, prenons un fil de fer en spirale avec, au bout, un morceau d'amadou; allumons l'amadou et plongeons-le dans un flacon d'oxygène (fig. 12). L'amadou brûle, chauffe l'extrémité du fil de fer et une vive incandescence se produit avec projection d'étincelles brillantes. Il s'est formé de l'oxyde de fer Fe_3O_4.

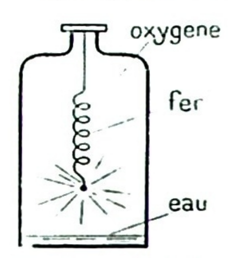


Fig. 12. — *Oxydation vive du fer.*

$$3\,\mathbf{Fe} + 2\,\mathbf{O_2} \longrightarrow \mathbf{Fe_3O_4}.$$

Il y a *oxydation du fer* par l'oxygène.

Nous avons étudié l'an dernier un grand nombre d'autres combustions vives; ce sont celles de l'hydrogène, du soufre, du phosphore, du carbone, du magnésium. Toutes ces réactions sont des *oxydations.*

2° **Avec catalyseur.** — Rappelons qu'un *catalyseur* est une substance qui, introduite en petite quantité dans un système chimique, en accélère considérablement l'évolution et se retrouve intacte à la fin de la réaction.

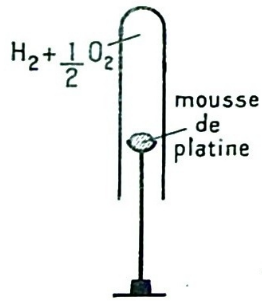


Fig. 13.
Mélange tonnant.

Le principal catalyseur d'oxydation est le platine. On l'emploie sous différentes formes : en *fils* (toile de platine), en masse poreuse (*mousse de platine*), en poudre (*noir de platine*) ou encore en couche mince déposée sur de l'amiante (*amiante platinée*).

Citons quelques oxydations catalytiques :

— *a*) Le mélange hydrogène et oxygène détone quand on y introduit un peu de mousse de platine (fig. 13) :

$$2\,\mathbf{H_2} + \mathbf{O_2} \longrightarrow 2\,\mathbf{H_2O}.$$

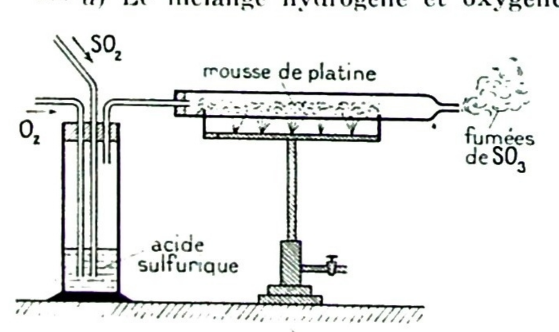


Fig. 14. — *Synthèse de l'anhydride sulfurique.*

— *b*) L'anhydride sulfureux SO_2 se combine à l'oxygène vers 450 °C en présence de la mousse de platine: on obtient des fumées blanches d'anhydride sulfurique (fig. 14).

$$2\,SO_2 + O_2 \longrightarrow 2\,SO_3.$$

anhydride sulfureux — *anhydride sulfurique*

C'est le principe de la préparation *industrielle* de l'anhydride sulfurique SO_3 par le **procédé de contact.**

— *c*) Le mélange ammoniac et oxygène passant sur du platine vers 650 °C donne des vapeurs nitreuses rouges NO_2 (fig. 15).

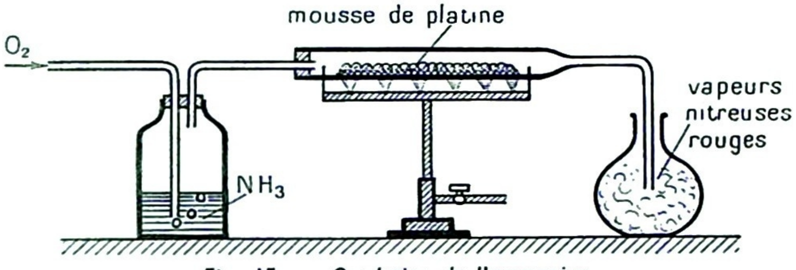


Fig. 15. — *Oxydation de l'ammoniac.*

Avec l'eau, ces vapeurs nitreuses donnent de l'acide nitrique HNO_3.

$$3\,NO_2 + H_2O \longrightarrow 2\,HNO_3 + NO.$$

Ces réactions sont à la base de la préparation *industrielle* de l'acide nitrique.

30. ***Oxydation par les oxydants.*** — Les *oxydants* sont des corps riches en oxygène et le cédant facilement. Étudions l'action des plus importants, à savoir : les *oxydes métalliques*, le *permanganate de potassium*, l'*acide nitrique*, et l'*acide sulfurique*.

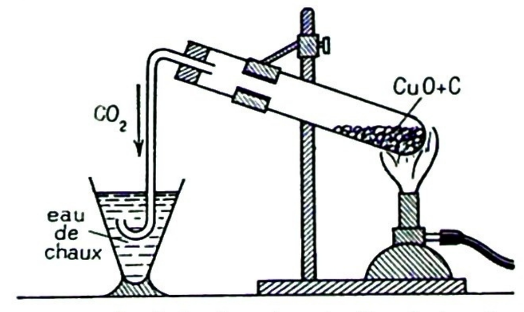


Fig. 16. — *Oxydation du carbone par l'oxyde de cuivre.*

1° **Oxydes métalliques.** — Les oxydes des métaux peu oxydables peuvent céder facilement leur oxygène; c'est le cas par exemple de **l'oxyde de cuivre** CuO.

Rappelons l'oxydation du carbone en gaz carbonique (fig. 16) suivant la réaction :

$$2\,CuO + C \longrightarrow CO_2 + 2\,Cu.$$

oxyde de cuivre — carbone — gaz carbonique — cuivre

Les *peroxydes*, c'est-à-dire les oxydes suroxygénés, abandonnent aisément l'oxygène en excès. Ainsi le **bioxyde de manganèse** MnO_2 est un oxydant énergique comme le montre l'expérience suivante (fig. 17) :

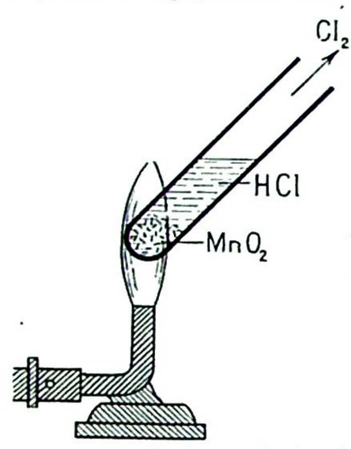


Fig. 17. — *Oxydation de l'acide chlorhydrique par le bioxyde de manganèse.*

Chauffons légèrement le mélange bioxyde de manganèse et acide chlorhydrique dans un tube à essais ; nous voyons le tube se remplir peu à peu d'un gaz jaune verdâtre qui est le chlore.

Montrons qu'il s'agit bien d'une *oxydation.* Dans l'acide chlorhydrique, le chlore est à l'état d'ion chlorure Cl^- et son nombre d'oxydation est —1 ; à l'état gazeux, le chlore a pour nombre d'oxydation zéro. L'action du bioxyde de manganèse augmente donc d'une unité le nombre d'oxydation du chlore : **c'est une oxydation.**

2° **Permanganate de potassium.** — Ce corps, de formule $KMnO_4$, donne une solution violette qui, en milieu acide, est oxydante. Dans les réactions d'oxydation par le permanganate en milieu acide, l'ion MnO_4 *violet* passe à l'état d'ion manganèse Mn^{++} qui est *incolore*; une oxydation par le permanganate s'accompagne de la **décoloration** de ce corps.

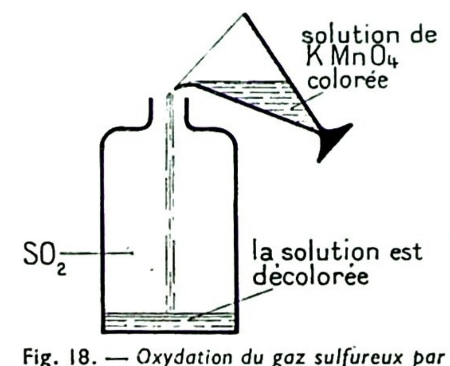


Fig. 18. — *Oxydation du gaz sulfureux par la solution de permanganate.*

Versons une solution étendue de permanganate dans un flacon de gaz sulfureux (fig. 18), il y a décoloration immédiate. Ajoutons du chlorure de baryum, il se forme un précipité blanc de sulfate de baryum : *le gaz sulfureux a été oxydé par le permanganate de potassium* en acide sulfurique.

Le permanganate de potassium, grâce à sa décoloration, est un réactif commode pour montrer le caractère réducteur d'une substance.

3° **L'acide nitrique.** — C'est un oxydant *énergique*, car il est peu stable et riche en oxygène; les produits de réduction sont des oxydes de l'azote NO_2, NO ou même parfois de l'azote.

Ainsi de l'acide nitrique fumant versé dans un flacon de gaz sulfureux SO_2 (fig. 19) provoque l'apparition de vapeurs nitreuses rousses. Ajoutons de l'eau, puis du chlorure de baryum, nous observons un précipité blanc abondant de *sulfate de baryum*, caractéristique de l'acide sulfurique.

Dans cette expérience, **l'acide nitrique a oxydé le gaz sulfureux** SO_2 en acide sulfurique H_2SO_4.

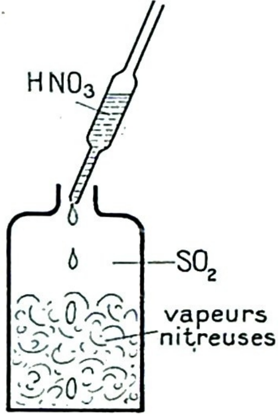


Fig. 19. — Action de l'acide nitrique sur le gaz sulfureux.

4° **L'acide sulfurique.** — C'est un oxydant s'il est *concentré* et *chaud*. Il cède de l'oxygène et se transforme en anhydride sulfureux SO_2.

Dans un tube à essai, versons un peu d'acide sulfurique concentré et ajoutons un morceau de charbon de bois. Il ne se produit rien à froid. Chauffons jusqu'à l'ébullition, il se dégage du gaz sulfureux SO_2 et du gaz carbonique CO_2. **L'acide sulfurique a oxydé le carbone en gaz carbonique.** On a la réaction

$$\underset{\text{acide sulfurique}}{2\,H_2SO_4} + \underset{\text{carbone}}{C} \longrightarrow \underset{\text{gaz sulfureux}}{2\,SO_2\uparrow} + \underset{\text{gaz carbonique}}{CO_2\uparrow} + \underset{\text{eau}}{2\,H_2O}.$$

31. ***Importance des réactions d'oxydation.*** — Ces réactions, si nombreuses, ont pour la plupart une importance considérable. Citons d'abord les combustions vives dans les foyers qui sont des sources de chaleur et de lumière, engendrant la force motrice des moteurs thermiques; les combustions vives des poudres et explosifs, sources d'énergie mécanique formidable.

N'oublions pas l'oxydation de l'azote dans l'arc électrique et l'oxydation de l'ammoniac qui sont à la base des procédés de synthèse de l'acide nitrique, celle de l'anhydride sulfureux conduisant à l'acide sulfurique, les réactions d'oxydation par les chlorures décolorants et l'eau oxygénée provoquant la destruction des matières colorantes; les réactions d'oxydation qui sont fondamentales dans certaines méthodes de dosage volumétrique.

III. — *RÉDUCTION*

Rappelons que *réduire un corps*, c'est lui enlever de l'oxygène et que, plus généralement, **une réduction correspond à une diminution du nombre d'oxydation.** On utilise à cet effet des corps avides d'oxygène appelés **réducteurs.** Nous étudierons les réductions par : ***l'hydrogène, les métalloïdes, les métaux, et les composés réducteurs.***

32. ***Réduction par l'hydrogène.*** — L'hydrogène a une grande affinité pour l'oxygène; il n'est donc pas surprenant qu'il soit l'agent actif d'un grand nombre de réductions. Nous considérons d'abord l'action de l'*hydrogène gazeux* seul ou en présence d'un catalyseur, puis la réduction par l'*hydrogène naissant.*

1° **Sans catalyseur.** — Faisons passer un courant d'hydrogène sur de l'oxyde de cuivre *noir* CuO chauffé (fig. 20), nous observons un dégagement de vapeur d'eau. Après refroidissement, il reste dans le tube du cuivre *rouge.*

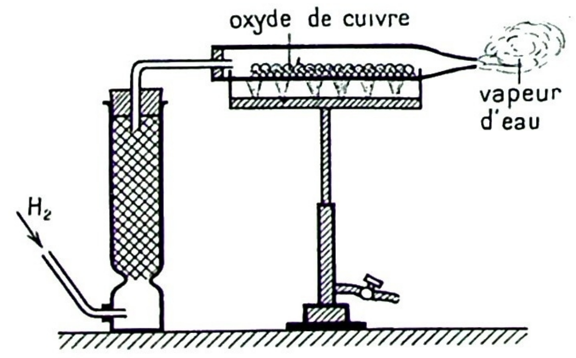


Fig. 20. — *Réduction de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène.*

L'oxyde de cuivre a été réduit par l'hydrogène :

$$\underset{\text{oxyde de cuivre}}{CuO} + \underset{\text{hydrogène}}{H_2} \longrightarrow \underset{\text{eau}}{H_2O} + \underset{\text{cuivre}}{Cu.}$$

La plupart des oxydes métalliques sont ainsi réduits (fer, nickel, plomb); toutefois certains oxydes stables, comme la magnésie MgO ou l'alumine Al_2O_3, ne sont pas attaqués.

2° **Avec catalyseur.** — Le catalyseur le plus employé est le nickel en poudre (*nickel réduit*); la réduction est plus poussée qu'en l'absence de catalyseur.

C'est ainsi que l'acide nitrique HNO_3 est réduit à l'état d'ammoniac NH_3, tandis que, sans catalyseur, on obtient de l'azote.

3° **Hydrogène naissant.** — L'hydrogène *naissant* est de l'hydrogène utilisé au moment même de sa production : il faut

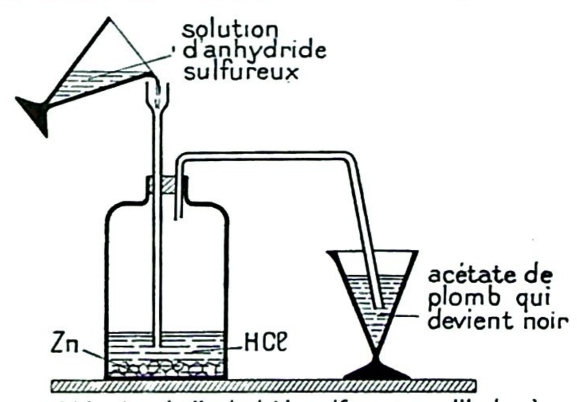


Fig. 21. — *Réduction de l'anhydride sulfureux par l'hydrogène naissant.*

donc introduire le corps à réduire *dans* l'appareil à hydrogène.

Versons de la solution d'anhydride sulfureux dans un appareil à hydrogène (fig. 21) et faisons barboter les gaz qui se dégagent dans une solution d'acétate de plomb; il se forme un précipité noir de sulfure de plomb PbS : les gaz contenaient donc de l'hydrogène sulfuré H_2S. L'anhydride sulfureux SO_2 a été réduit à l'état d'hydrogène sulfuré H_2S :

$$\underset{\text{gaz sulfureux}}{SO_2} + 3\,H_2 \longrightarrow \underset{\text{hydrogène sulfuré}}{H_2S} + 2\,H_2O.$$

Remarquons que, avec SO_2, l'hydrogène gazeux seul donne du soufre S, donc il est moins actif. Concluons :

L'hydrogène naissant est très actif et donne des réductions très poussées.

33. ***Métalloïdes réducteurs.*** — Nous avons vu, en Seconde, que les trois principaux métalloïdes réducteurs sont le *carbone*, le *soufre* et le *phosphore*. Mais le plus important de tous est le **carbone** et c'est pourquoi nous bornerons notre étude à son action.

1° **Le carbone réduit les oxydes métalliques à l'état de métal ;** il est par suite très employé dans l'industrie métallurgique pour la préparation d'un grand nombre de métaux (fer, zinc, plomb, ...). Donc : **le carbone est un réducteur industriel.**

Si la réduction s'effectue à température peu élevée (500 °C), on obtient du gaz carbonique; c'est le cas de la réduction de l'oxyde de cuivre CuO vers 300 °C (fig. 16) :

$$\underset{\text{oxyde de cuivre}}{2\,CuO} + \underset{\text{carbone}}{C} \longrightarrow \underset{\text{gaz carbonique}}{CO_2} + \underset{\text{cuivre}}{2\,Cu}.$$

Si elle a lieu à haute température (1 000 °C) avec un excès de carbone, il se forme de l'**oxyde de carbone** CO. Ainsi, avec l'oxyde de zinc ZnO à 1 000 °C :

$$\underset{\text{oxyde de zinc}}{ZnO} + C \longrightarrow \underset{\text{oxyde de carbone}}{CO} + Zn.$$

2° **Le carbone réduit la vapeur d'eau, vers 1 000 °C.** On obtient un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone, appelé **gaz à l'eau,** qui est un combustible industriel (fig. 22) :

$$\underset{\text{carbone}}{C} + \underset{\text{eau}}{H_2O} \longrightarrow \underset{\text{oxyde de carbone}}{CO} + \underset{\text{hydrogène}}{H_2}.$$

Cette réaction est utilisée pour la préparation industrielle de l'hydrogène.

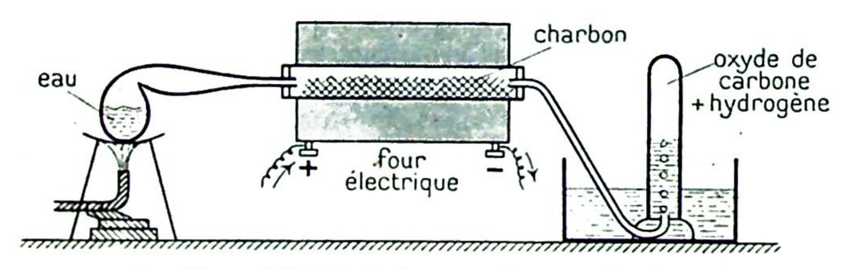


Fig. 22. — *Réduction de la vapeur d'eau par le charbon.*

3° **Le carbone réduit le gaz carbonique.** — A 1 000 °C, on a la réaction :

$$CO_2 + C \longrightarrow 2\,CO.$$

gaz carbonique — *oxyde de carbone*

Rappelons enfin que le carbone réduit l'acide nitrique et l'acide sulfurique.

34. ***Métaux réducteurs.*** — Les métaux, en général, se combinent facilement à l'oxygène pour donner des oxydes métalliques; ils ont des propriétés réductrices. Donc, **les métaux très avides d'oxygène sont des réducteurs énergiques.** Citons-en quelques-uns parmi les métaux usuels :

1° **L'aluminium,** très actif, réduit la vapeur d'eau et les autres oxydes moins stables que lui. C'est ainsi qu'on prépare de petites quantités de *chrome* par réduction de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 par l'aluminium (*aluminothermie*) :

$$Cr_2O_3 + 2\,Al \longrightarrow Al_2O_3 + 2\,Cr.$$

oxyde de chrome — *aluminium* — *alumine* — *chrome*

2° **Le fer,** moins oxydable que les métaux précédents, donc moins actif, donne des réductions moins poussées. Rappelons qu'il réduit la vapeur d'eau avec formation d'hydrogène (fig. 23).

$$3\,Fe + 4\,H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 4\,H_2.$$

fer — *eau* — *oxyde de fer* — *hydrogène*

Cette réaction est utilisée pour la préparation industrielle de l'hydrogène.

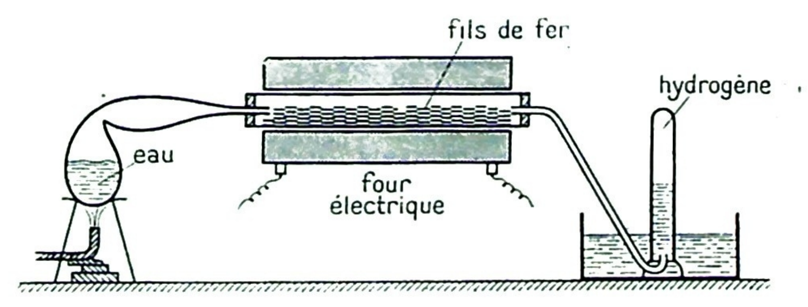


Fig. 23. — *Réduction de la vapeur d'eau par le fer.*

35. ***Composés réducteurs.*** — Nous en étudierons seulement deux : l'*oxyde de carbone* CO et l'*anhydride sulfureux* SO_2.

1° **Oxyde de carbone CO.** — C'est un réducteur comparable à l'hydrogène. Comme ce dernier, il réduit certains oxydes métalliques, par exemple l'oxyde de fer :

$$\underset{\text{oxyde de fer}}{Fe_3O_4} + \underset{\text{oxyde de carbone}}{4\,CO} \longrightarrow \underset{\text{gaz carbonique}}{4\,CO_2} + \underset{\text{fer}}{3\,Fe}.$$

L'oxyde de cuivre CuO est également réduit (fig. 24); la formation de gaz carbonique est mise en évidence par l'eau de chaux qui se trouble :

$$\underset{\text{oxyde de cuivre}}{CuO} + \underset{\text{oxyde de carbone}}{CO} \longrightarrow \underset{\text{gaz carbonique}}{CO_2} + \underset{\text{cuivre}}{Cu}.$$

L'oxyde de carbone permet d'obtenir le métal à partir de l'oxyde : c'est donc, comme le carbone, un **réducteur industriel.**

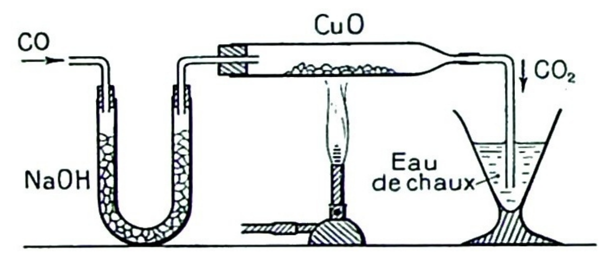


Fig. 24. — *Réduction de l'oxyde de cuivre par l'oxyde de carbone.*

Quand l'oxyde de carbone agit comme réducteur, il se transforme en gaz carbonique :

$$\mathbf{CO + corps\ oxydant \longrightarrow CO_2 + corps\ réduit.}$$

2° **L'anhydride sulfureux SO_2.** — Rappelons que ce corps est un réducteur énergique; il réduit immédiatement l'acide nitrique, le permanganate de potassium (fig. 18) et, d'une façon générale, la plupart des oxydants. Son oxydation en présence d'eau donne de l'acide sulfurique :

$$\mathbf{SO_2 + corps\ oxydant \longrightarrow H_2SO_4 + corps\ réduit.}$$

Cette formation d'acide sulfurique est facile à mettre en évidence; il suffit d'ajouter à la solution du chlorure de baryum : *il se forme un précipité blanc de sulfate de baryum.* Par suite, **la solution d'anhydride sulfureux est un réducteur commode pour montrer le caractère oxydant d'une substance.**

36. ***Importance des réactions de réduction.*** — 1° Ces réactions sont capitales en métallurgie car, très souvent, on obtient un métal en réduisant son oxyde par le carbone, par l'oxyde de carbone, ou même par l'aluminium.

2° Les réductions par l'hydrogène sont importantes en chimie organique. C'est ainsi que, par réduction du nitrobenzène de formule $C_6H_5NO_2$, on obtient l'*aniline* $C_6H_5NH_2$ qui sert à la préparation d'un grand nombre de matières colorantes.

3° Puisque oxydants et réducteurs ont des actions complémentaires, on peut doser les réducteurs par une solution oxydante de titre connu (par exemple la solution de permanganate de potassium); inversement on dose les oxydants par une solution réductrice de titre connu (par exemple la solution d'anhydride arsénieux As_2O_3).

Il faut naturellement opérer en présence d'un indicateur de fin de réaction. Dans le cas particulier d'un dosage à l'aide d'une solution diluée de permanganate de potassium, ce corps sert lui-même d'indicateur puisque la solution initialement *rose* donne, par réduction, une liqueur incolore.

RÉSULTATS FONDAMENTAUX

Une **oxydation** *se traduit par :*

— *un* gain d'oxygène,

— *une* perte d'électrons *pour les ions.*

Les principaux agents d'oxydation sont : L'oxygène, *les* oxydes métalliques (CuO, MnO_2), *le* permanganate de potassium ($KMnO_4$), *l'*acide nitrique (HNO_3).

Une **réduction** *se traduit par :*

— *une* perte d'oxygène;

— *un* gain d'électrons *pour les ions.*

Les principaux réducteurs sont : l'hydrogène, *le* carbone, *les* métaux (Al, Mg, Fe), *l'*oxyde de carbone *et l'*anhydride sulfureux SO_2.

Les réducteurs agissent sur les oxydants suivant une réaction **d'oxydo-réduction :**

Réducteur + Oxydant → Réducteur oxydé + oxydant réduit.

EXERCICES

12. — Quel est le nombre d'oxydation de l'azote dans les composés suivants : oxyde nitreux N_2O, oxyde nitrique NO, peroxyde d'azote NO_2.

Rép. : +1, +2 et +4.

13. — L'eau iodée oxyde les ions ferreux suivant la réaction :

$$Fe^{++} + I \longrightarrow Fe^{+++} + I^{-}.$$

Quelle est la masse de sulfate ferreux $FeSO_4$ oxydée par 20 cm³ d'une solution contenant 12,7 *g* d'iode par litre?

Rép. : 0,304 *g*.

14. — Calculer le volume de gaz sulfureux produit par la réduction de 10 *g* d'acide sulfurique à 80 p. 100 par le carbone en excès.

Rép. : 1,83 *l*.

15. — On fait passer 2 *l* d'hydrogène sur de l'oxyde de cuivre chauffé et en excès. Calculer la masse de cuivre obtenu et la masse d'eau formée. Cu = 63,6.

Rép. : 5,68 *g* de cuivre et 1,61 *g* d'eau.

16. — Dans quelles proportions, en masse, faut-il mélanger l'oxyde de cuivre et la poudre de charbon pour obtenir une réduction complète sans excès de carbone? C = 12, Cu = 63,6, O = 16.

Rép. : 93 p. 100 d'oxyde et 7 p. 100 de carbone.

17. — Quel est le rapport des volumes d'hydrogène et d'oxyde de carbone réduisant la même masse d'oxyde de cuivre?

Rép. : un.

DEUXIÈME PARTIE

MÉTAUX

CHAPITRE VI

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES MÉTAUX[1]

37. ***Métalloïdes, métaux, alliages.*** — On partage les corps simples en deux groupes : les *métalloïdes* et les *métaux*.

— **Les métalloïdes,** dont le type est le *soufre*, sont des corps mats, sans éclat, cassants, mauvais conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Au point de vue chimique, leur oxydation donne un anhydride d'acide. Les métalloïdes sont importants surtout par leurs propriétés *chimiques*.

— **Les métaux,** dont le type est le *cuivre*, sont des solides brillants, doués d'un bel éclat, surtout quand ils sont polis; ils conduisent bien la chaleur et l'électricité. Au point de vue chimique, ils se combinent à l'oxygène en formant des oxydes dont l'un au moins est *basique*. Certains métaux (fer, cuivre, zinc, aluminium...) ont reçu de nombreuses applications pratiques, ce sont les *métaux usuels;* ils sont utilisés à cause de leurs propriétés *physiques* et *mécaniques*.

1. Les connaissances de ce chapitre ne sont pas explicitement au programme des classes de Première, mais elles nous semblent indispensables pour comprendre l'intérêt pratique des métaux et leur importance.

Mais le nombre des métaux usuels est assez limité et, de plus, un métal seul n'a pas toujours toutes les propriétés exigées par les besoins de la technique. Aussi les métallurgistes se sont-ils efforcés de mettre à la disposition des constructeurs de nouveaux corps obtenus en fondant ensemble plusieurs métaux : ce sont des **alliages.**

En choisissant convenablement la *nature* des métaux et leurs *proportions*, on peut réaliser des alliages dont les propriétés physiques et mécaniques correspondent aux demandes de l'industrie.

I. — PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

38. ***Masse volumique.*** — La masse volumique des métaux *usuels* est supérieure à celle de l'eau; elle varie de 1,7 g/cm^3 pour le magnésium à 21,5 g/cm^3 pour le platine comme le montre le tableau suivant :

MASSES VOLUMIQUES DE QUELQUES MÉTAUX (en g/cm^3).

Platine	21,5	*Nickel*	8,9
Or	19,4	*Fer*	7,8
Mercure	13,6	*Etain*	7,3
Plomb	11,3	*Zinc*	7,1
Argent	10,4	*Aluminium*	2,7
Cuivre	8,9	*Magnésium*	1,7

L'aluminium et le magnésium sont des métaux peu denses, c'est pourquoi ils interviennent dans la fabrication des pièces d'automobile, et surtout d'avion, afin de réduire le poids.

Les métaux usuels (zinc, étain, fer, nickel, cuivre) ont une masse volumique, en g/cm^3, voisine de 8 (comprise entre 7 et 9).

39. ***Fusibilité.*** — La connaissance des températures de fusion des métaux est importante. En effet, pour préparer des pièces moulées, on doit employer un métal ou alliage à température de fusion peu élevée; par contre, il y a intérêt dans d'autres cas à faire appel à des métaux résistant aux hautes températures, par exemple pour les filaments des lampes électriques.

Voici quelques températures de fusion en degrés Celsius :

TEMPÉRATURES DE FUSION			
Tungstène	3 370°	*Aluminium*	660°
Platine	1 773°	*Magnésium*	650°
Fer	1 530°	*Zinc*	420°
Cuivre	1 083°	*Plomb*	327°
Or	1 063°	*Etain*	232°
Argent	960°	*Mercure*	— 39°

Nous retiendrons que **l'étain, le plomb et le zinc sont facilement fusibles.**

Signalons enfin que le zinc est le métal usuel dont la température d'*ébullition* est la plus basse (910 °C). Comme on le prépare à 1 200 °C, on l'obtient donc à l'état de *vapeur*.

II. — *PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES*

40. ***Généralités.*** — Les propriétés mécaniques des métaux peuvent être classées en deux groupes :

1° Celles qui se rapportent à la résistance mécanique du métal aux diverses actions exercées sur lui, à savoir :

— *Résistance à la traction* (**ténacité**);
— *Résistance à la pénétration* (**dureté**).

2° Celles qui concernent les modifications de forme que le métal peut subir sans se briser, ce sont :

— la **malléabilité** (mise en feuilles):
— la **ductilité** (mise en fils).

Ces dernières propriétés sont liées à celles du premier groupe. Ainsi, pour étirer un métal en fil, il faut exercer sur lui une traction sans provoquer la rupture du fil, par suite il faut que le métal ait une résistance suffisante à la traction.

41. ***Tenacité et dureté.*** — Prenons une barre cylindrique de métal (*éprouvette*), fixons solidement l'une de ses extrémités en A et appliquons à l'autre extrémité une force tractive F, progressivement croissante. Quand la force F est assez grande, la barre se rompt.

On appelle charge de rupture ou résistance à la traction R, la force de traction maximum que peut supporter le métal par millimètres carrés de section, sans se rompre. Elle s'exprime en *kgf/mm²*.

La résistance à la traction R caractérise la **ténacité** du métal. Un fil fin d'un métal très tenace peut supporter des charges assez fortes. Ainsi un fil de fer peut supporter une charge jusqu'à 30 *kgf* par mm². Par contre, un fil de cuivre ne résiste pas à une traction supérieure à 20 *kgf* par mm², un fil d'aluminium se rompt sous une charge supérieure à 15 *kgf* par mm². Enfin un métal particulièrement *peu tenace* est le plomb; c'est le moins tenace des métaux usuels, il se rompt sous une charge de 2 *kgf* par mm².

Dureté. — Un métal est dur s'il s'oppose à la pénétration d'un corps étranger. Ainsi, sous l'action d'une même force, une bille d'acier s'enfonce plus profondément dans le plomb que dans le cuivre; on dit que le cuivre est *plus dur* que le plomb. L'acier est un alliage particulièrement dur.

42. ***Malléabilité.*** — **Un métal est malléable lorsqu'il peut être réduit en feuilles plus ou moins minces.**

L'or est le plus malléable des métaux, on peut faire des feuilles d'or assez minces pour en superposer 25 000 dans l'épaisseur d'un millimètre. L'argent, l'aluminium, le cuivre, le fer sont assez malléables. Le zinc est peu malléable à froid, mais il l'est beaucoup plus vers 150 °C.

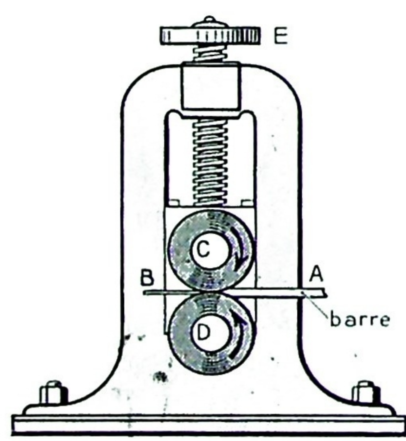


Fig. 25. — *Petit laminoir d'atelier.*
En agissant sur la vis E, on éloigne ou rapproche à volonté les deux cylindres du laminoir.

Pour réduire un métal en feuille, on le fait passer entre les rouleaux d'un **laminoir** (fig. 25). Après chaque passage, on rapproche les rouleaux et ainsi, progressivement, après un nombre de passes suffisant, la barre initiale est transformée en lame. Suivant la nature du métal, le laminage se fait à froid ou à chaud.

Les feuilles minces d'or, d'argent et de platine sont obtenues par *battage*.

43. ***Ductilité.*** — **Un métal est ductile lorsqu'il peut être étiré en fils.** L'or est le métal le plus ductile. Ensuite viennent l'argent, le platine, l'aluminium, le fer, le cuivre.

Pour réduire un métal en fil, on engage l'extrémité d'une barre dans le trou d'une *filière* et on tire sur cette tige de manière à l'obliger à traverser cette ouverture. La barre s'allonge en même temps que son épaisseur diminue. En répétant la même opération avec des trous dont le diamètre est de plus en plus petit, on obtient finalement un long fil fin. On fabrique ainsi les cordes métalliques pour piano, les fils de fer ou de laiton.

III. — PRÉPARATION

44. ***Minerais.*** — Les métaux se trouvent rarement à l'*état natif*, c'est-à-dire seuls, exception faite toutefois pour les métaux peu actifs chimiquement, comme les métaux précieux : platine, or, argent.

Le plus souvent, les produits naturels sont des *combinaisons métalliques* (oxydes, sulfures, carbonates...) mélangées à des impuretés. Ces produits naturels sont les **minerais**; les impuretés, formées de matières pierreuses ou terreuses souvent complexes, constituent la **gangue.**

Étant donné un minerai, pour en retirer le métal il faut :

— **Éliminer le plus possible les impuretés,** afin d'obtenir une substance riche en composé métallique et propre à subir les traitements ultérieurs.

— **Extraire le métal de sa combinaison** (oxyde, sulfure ou carbonate) par un *traitement approprié.*

45. ***Métallurgie.*** — Elle a pour but de retirer le métal de son minerai. Les composés métalliques naturels sont surtout des *oxydes* et des *sulfures.* Voyons le principe du traitement de chaque type de minerai.

1° **Oxydes.** — Les oxydes sont très répandus, citons l'oxyde magnétique Fe_3O_4.

On prépare le métal par réduction de l'oxyde par le carbone ou par l'oxyde de carbone.

Si la réduction a lieu à température peu élevée, inférieure à 800 °C, elle donne du gaz carbonique et le métal. Par exemple, on obtient le plomb par réduction de l'oxyde PbO par le charbon vers 700 °C :

$$2\,PbO + C \longrightarrow 2\,Pb + CO_2.$$

oxyde de plomb — *carbone* — *plomb* — *gaz carbonique*

Mais si la réduction s'effectue vers 1 000 °C ou au-dessus, avec un excès de carbone, on a de l'oxyde de carbone. Ainsi, on prépare le zinc par réduction de l'oxyde ZnO par le carbone vers 1 200 °C :

$$ZnO + C \longrightarrow Zn + CO.$$

oxyde de zinc — *carbone* — *zinc* — *oxyde de carbone*

Remarquons que l'***oxyde de carbone*** est lui-même réducteur et peut, dans certains cas, agir sur l'oxyde. C'est ce qui se passe dans les hauts fourneaux où l'on réduit des oxydes de fer.

Donc, souvent, le carbone est l'agent réducteur par lui-même, mais aussi par l'oxyde de carbone qu'il engendre. On prépare ainsi le zinc, le fer, le plomb, l'étain, le nickel, etc.

La méthode n'est pas applicable à l'alumine Al_2O_3 car, si le carbone réduit bien l'alumine à haute température (3 000 °C), il se forme non pas de l'aluminium, mais du ***carbure d'aluminium*** Al_4C_3. On prépare l'aluminium par électrolyse, à température élevée, de l'alumine fondue (§ 55).

2° **Sulfures.** — Les sulfures sont très répandus. Citons la *pyrite* (sulfure de fer FeS_2), la *blende* (sulfure de zinc ZnS), la *galène* (sulfure de plomb SPb). **Pour obtenir industriellement un métal à partir d'un sulfure :**

— **On oxyde le sulfure à l'état d'oxyde (grillage) ;**

— **On réduit ensuite l'oxyde formé par le carbone.**

C'est ainsi que dans la métallurgie du zinc on traite la blende (ZnS) par un courant d'air à 900 °C, opération appelée **grillage.** On obtient de l'oxyde de zinc suivant la réaction :

$$2\,ZnS + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,ZnO + 2\,SO_2 \uparrow.$$

sulfure de zinc — *oxygène* — *oxyde de zinc* — *gaz sulfureux*

Ensuite l'oxyde de zinc est réduit à 1 200 °C par le charbon. Il se forme du zinc suivant la réaction :

$$\underset{\text{oxyde de zinc}}{ZnO} + \underset{\text{carbone}}{C} \longrightarrow \underset{\text{oxyde de carbone}}{CO\uparrow} + \underset{\text{zinc}}{Zn\uparrow}.$$

Le point d'ébullition du zinc étant 910 °C (§ 39), à 1 200 °C le zinc est à l'état de *vapeur*.

RÉSULTATS FONDAMENTAUX

Les corps simples se partagent en deux groupes : les **métalloïdes** *et les* **métaux.** *En fondant ensemble plusieurs métaux, on obtient un* **alliage.**

Les métaux sont intéressants par leurs **propriétés physiques :** *(masse volumique, température de fusion), mais ce sont surtout leurs* **propriétés mécaniques** *qui présentent le plus grand intérêt : tenacité, dureté, malléabilité, ductilité.*

Les **minerais** *sont constitués par une combinaison métallique (oxyde, sulfure, carbonate) accompagnée d'une partie stérile, la* **gangue.**

Pour extraire le métal, on transforme le minerai en oxyde le cas échéant, puis **on réduit l'oxyde par le carbone ou l'oxyde de carbone.**

EXERCICES

18. — Un métal possède une charge de rupture de 50 *kgf/mm²*. On suspend à un fil de ce métal de 1 *mm* de diamètre un poids P. Déterminer la valeur de P qui produit la rupture du fil.

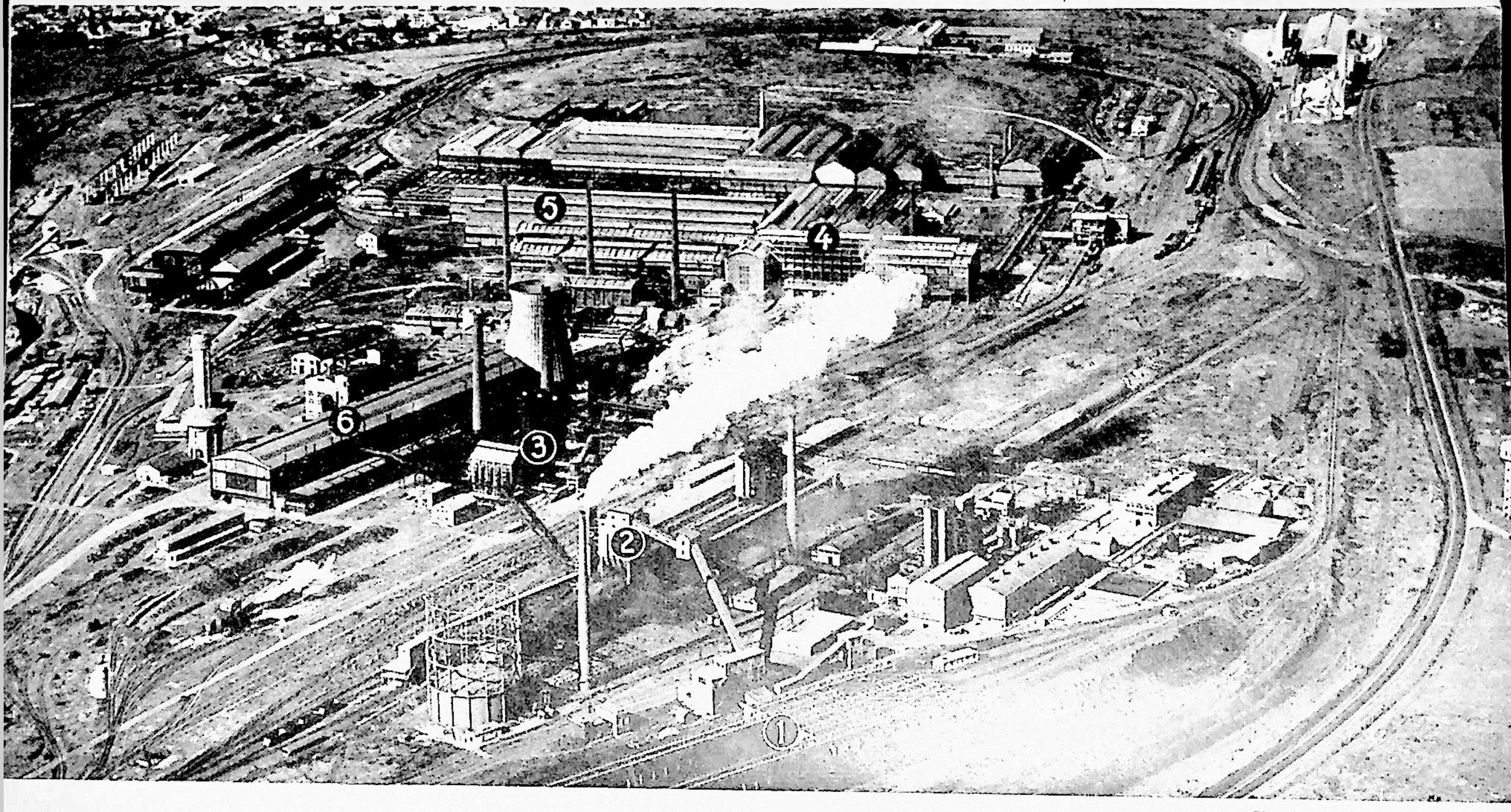
Rép. : 39,3 *kg*.

19. — La teneur en métal d'un minerai de fer, constitué par de l'oxyde Fe_2O_3 et de la gangue, est 52,5 p. 100, quel est le poids de gangue par 100 *kg* de minerai?

Rép. : 25 *kg*.

20. — On traite un minerai contenant 60 p. 100 de sulfure PbS par grillage et réduction de l'oxyde formé par le carbone (traitement analogue à celui de la blende exposé au paragraphe 45, 2°). Quelle masse de charbon doit-on utiliser par tonne de minerai?

Rép. : 15,1 *kg*.



(Cie aérienne française.)

VUE AÉRIENNE D'UNE USINE MÉTALLURGIQUE : USINE DE MONDEVILLE (CALVADOS).
1. *Stockage du charbon;* — 2. *Cokerie;* — 3. *Hauts-fourneaux;* — 4. *Aciérie;* — 5. *Laminoirs;* — 6. *Centrale.*

CHAPITRE VII

ALUMINIUM

Al = 27

Découvert en 1827, l'aluminium resta pendant longtemps un métal rare; il valait 2 000 francs le *kg* en 1850.

Depuis la mise au point de la méthode électrolytique de préparation, l'aluminium est devenu un métal *industriel* dont la production augmente chaque année. Elle était de 200 000 tonnes en 1930, elle est passée à 600 000 tonnes en 1939 et aujourd'hui elle doit atteindre 3 500 000 tonnes. C'est maintenant un métal bon marché, moins cher que le cuivre; ses applications se développent de plus en plus.

46. ***Propriétés physiques et mécaniques.*** — L'aluminium est un métal blanc teinté de gris, moins agréable à l'œil que l'argent, mais susceptible cependant de prendre un beau poli.

1° **Propriétés physiques.** — Les constantes physiques de l'aluminium sont :

Température de fusion . . . . 660 °C
Température d'ébullition . . . . 2 200 °C
Masse volumique . . . . 2,7 g/cm³.

Cette faible masse volumique, environ le tiers de celle des métaux courants (zinc, fer, cuivre), est caractéristique. **L'aluminium est, après le magnésium, le moins dense de tous les métaux usuels.**

La faible densité de l'aluminium impose l'emploi de ce métal toutes les fois qu'il y a intérêt à diminuer le poids d'un objet et que les autres propriétés du métal sont compatibles avec cette utilisation (automobile, aviation, campement). Il intervient dans la constitution d'*alliages légers* (§ 47).

L'aluminium conduit bien la chaleur et l'électricité. A ce point de vue, il est un peu inférieur à l'argent et au cuivre, mais nettement supérieur au zinc et au fer. Il tend à remplacer le cuivre dans bon nombre d'applications; on l'utilise pour faire des ustensiles de cuisine, des alambics, des câbles électriques.

2° **Qualités mécaniques.** — L'aluminium se lime et se tourne difficilement. C'est un métal *peu résistant* à la traction et de *faible dureté*; ses qualités mécaniques sont donc médiocres, on remédie à cet inconvénient par l'emploi d'alliages.

L'aluminium est très malléable; c'est entre 100 °C et 150 °C qu'il se laisse le mieux travailler. Il se lamine facilement et se laisse battre en feuilles minces; le *papier d'aluminium* tend de plus en plus à remplacer le *papier d'étain* pour envelopper nombre de matières alimentaires (chocolat).

Les feuilles minces d'aluminium soumises au broyage donnent la *poudre d'aluminium* très employée en peinture.

Enfin, l'aluminium s'étire facilement en *fils fins*: c'est donc un **métal ductile.**

47. ***Alliages.*** — On classe ces alliages en deux groupes :

— les *alliages légers*, de densité inférieure à 3 et *riches* en aluminium;

— les *alliages lourds*, de densité supérieure à 6 et pauvres en aluminium.

1° **Alliages légers.** — Dans ce groupe, signalons le **duralumin** (95 p. 100 d'*aluminium*, 4 p. 100 de *cuivre*, 0,5 p. 100 de *manganèse* et 0,5 p. 100 de *magnésium*) qui, grâce à la trempe, devient dur, élastique et tenace. Ces qualités mécaniques, jointes à sa légèreté, ont permis un emploi très étendu de cet alliage (construction aéronautique, carrosseries automobiles, ustensiles militaires, cages de mines, etc...).

Le duralumin n'est pas utilisé pour la fabrication des pièces moulées, on lui préfère l'**alpax** qui est un alliage contenant 87 p. 100 d'*aluminium* et 13 p. 100 de *silicium.*

2° **Alliages lourds.** — L'aluminium n'entre qu'en faible proportion dans ces alliages. Citons, dans ce groupe, les **bronzes d'aluminium** (90 p. 100 de *cuivre* et 10 p. 100 d'*aluminium*) d'une belle couleur jaune, peu altérables à l'air et susceptibles d'un beau poli.

Les bronzes d'aluminium ont des usages assez limités en mécanique à cause de la difficulté de moulage et cela malgré des propriétés intéressantes : grande dureté et bonne malléabilité. On les utilise pour la fabrication des pièces de monnaies.

I. — PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

Nous adopterons pour tous les métaux du programme le même plan d'étude des propriétés chimiques. Nous envisagerons successivement les actions :

— *de l'oxygène* et les propriétés réductrices qui en découlent ;
— *des autres métalloïdes* (chlore et soufre);
— *des acides* (chlorhydrique, sulfurique et nitrique);
— *des bases* (soude, potasse, ammoniaque).

48. ***Action de l'oxygène.*** — Jetons de la poudre d'aluminium dans la flamme d'un bec Bunsen (fig. 26), il se produit une lumière éblouissante, indice d'une température élevée, donc d'un grand dégagement de chaleur.

Il y a **oxydation vive de l'aluminium et formation d'alumine Al_2O_3.**

$$4\,Al + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,Al_2O_3.$$



Fig. 26. — *Combustion de la poudre d'aluminium.*

Essayons de réaliser la même expérience avec un *fil* d'aluminium; introduisons-le dans la flamme non éclairante d'un bec Bunsen : le métal fond, *ne brûle pas*, et cependant il conserve sa forme de fil (fig. 27). L'aluminium qui brûlait avec violence dans la première expérience, ne semble plus s'oxyder dans la seconde : comment expliquer cette apparente contradiction?



Fig. 27. — *Un fil d'aluminium ne brûle pas dans la flamme d'un bec Bunsen.*

C'est que le fil d'aluminium subit une oxydation *superficielle*; il se forme une couche mince et continue d'alumine *solide* qui constitue un véritable sac supportant le métal fondu et protégeant celui-ci contre toute oxydation ultérieure.

Au contraire, avec la poudre, l'oxydation porte chaque grain à une température supérieure à 2 000 °C, température à laquelle l'alumine est *fondue* et ne joue plus son rôle protecteur.

En conclusion :

L'aluminium a une affinité considérable pour l'oxygène.

Toutefois, quand il est en masse notable, une couche protectrice solide d'alumine arrête l'oxydation.

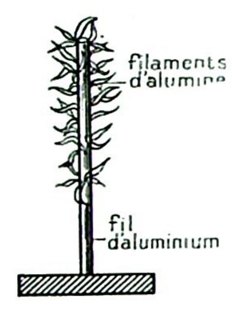


Fig. 28. — *Oxydation à l'air de l'aluminium amalgamé.*

Action de l'air. — A la température ordinaire, l'aluminium se ternit à l'air, mais il n'y a pas d'attaque sensible. Ici encore, *il se forme une couche très mince d'alumine qui protège le métal et arrête l'attaque.*

Mais l'aluminium *impur* est beaucoup plus altérable à l'air que l'aluminium pur, comme le montre l'expérience suivante (fig. 28) : Plongeons un fil d'aluminium dans une solution de chlorure mercurique et laissons ce fil à l'air; nous voyons se former des efflorescences blanches d'alumine. Le contact de l'aluminium avec le sel de mercure a amalgamé le métal qui, dans ces conditions, s'oxyde facilement.

49. ***Propriétés réductrices.*** — L'aluminium ayant une grande affinité pour l'oxygène, nous sommes conduits à étudier son action sur les *composés oxygénés*, en particulier sur l'*eau* et les *oxydes*.

1° **Eau.** — Plaçons un peu de poudre d'aluminium, dans un têt en terre ou dans un cornet de toile métallique fine, puis chauffons fortement de manière à provoquer l'inflammation en un point. Introduisons maintenant le métal dans la vapeur d'eau (fig. 29) : l'aluminium brûle avec une incandescence extrêmement vive.

L'aluminium a réduit la vapeur d'eau :

$$\underset{\text{eau}}{3\,H_2O} + \underset{\text{aluminium}}{2\,Al} \longrightarrow \underset{\text{alumine}}{Al_2O_3} + \underset{\text{hydrogène}}{3\,H_2}.$$

Fig. 29. — *Combustion de l'aluminium dans la vapeur d'eau.*

2° **Oxydes.** — Dans un creuset réfractaire doublé intérieurement de magnésie (oxyde non attaqué par l'aluminium), plaçons un mélange intime d'oxyde de fer et de poudre d'aluminium (fig. 30). Déclenchons la

réaction en provoquant la combustion d'une capsule d'inflammation[1] à l'aide d'un ruban de magnésium enflammé.

La réaction est très violente avec production d'étincelles. Il se forme de l'alumine et du fer; ce dernier, porté à très haute température, est fondu. Après l'expérience, on trouve dans le creuset un culot métallique de fer et, au-dessus, de l'alumine.

L'aluminium a réduit l'oxyde de fer :

$$Fe_2O_3 + 2\,Al \longrightarrow Al_2O_3 + 2\,Fe.$$

oxyde de fer — aluminium — alumine — fer

Fig. 30. — *Réduction de l'oxyde de fer par l'aluminium.*

On peut répéter l'expérience avec l'oxyde de chrome Cr_2O_3 on obtient du *chrome*. D'une façon générale :

L'aluminium réduit la plupart des oxydes métalliques, le métal est mis en liberté.

Il y a là le principe d'une méthode de métallurgie appelée *aluminothermie* (Préparation du chrome, du manganèse, du titane, du baryum).

Toutes les expériences précédentes mettent en évidence le caractère réducteur de l'aluminium; nous retiendrons que :

L'aluminium est un réducteur énergique.

50. ***Action sur les métalloïdes.*** — L'aluminium est un métal très actif. Il agit non seulement sur l'oxygène, mais aussi sur la plupart des métalloïdes, en particulier sur le *chlore* et sur le *soufre*.

1° **Chlore.** — Le chlore attaque l'aluminium à chaud; il se forme du *chlorure d'aluminium* $AlCl_3$.

2° **Soufre.** — Faisons un mélange intime de poudre d'aluminium et de fleur de soufre. Chauffons fortement le mélange en un point, il se produit une réaction violente et on obtient du *sulfure d'aluminium* Al_2S_3.

1. La capsule d'inflammation est un mélange de poudre d'aluminium et de bioxyde de baryum BaO_2.

51. ***Action des acides.*** — On pourrait s'attendre à voir l'aluminium, corps très électropositif, être attaqué par les acides: or, il n'en est rien.

Dans trois tubes à essai plaçons respectivement des solutions d'acide chlorhydrique, d'acide sulfurique et d'acide nitrique. Ajoutons dans chacun d'eux de la poudre d'aluminium (fig. 31).

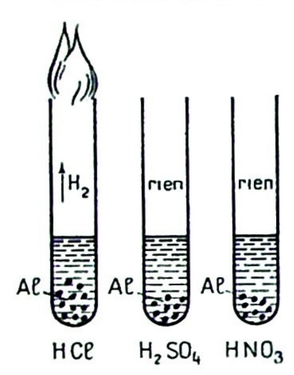


Fig. 31. — *Action des acides sur l'aluminium.*

Dans le premier tube (HCl), l'attaque, d'abord lente, s'accélère d'elle-même et devient rapide. Il y a un dégagement d'hydrogène que l'on peut enflammer. Il se produit la réaction :

$$\underset{\text{acide chlorhydrique}}{6\,\mathbf{HCl}} + \underset{\text{aluminium}}{2\,\mathbf{Al}} \longrightarrow \underset{\text{chlorure d'aluminium}}{2\,\mathbf{AlCl_3}} + \underset{\text{hydrogène}}{3\,\mathbf{H_2}\uparrow};$$

ou, en mettant en évidence les ions actifs :

$$6\,\mathbf{H^+} + 2\,\mathbf{Al} \longrightarrow 2\,\mathbf{Al^{+++}} + 3\,\mathbf{H_2}\uparrow$$

qui est la réaction classique d'un acide sur un métal plus électropositif que l'hydrogène (§ 11, 1°).

— Dans les deux autres tubes, il n'y a aucune réaction, ce qui étonne. Ceci s'explique par le caractère oxydant de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique; il se forme sur le métal une *couche protectrice d'alumine* qui arrête l'attaque.

Concluons : **l'acide chlorhydrique attaque l'aluminium à froid, les acides sulfurique et nitrique sont sans action dans les mêmes conditions.**

C'est pourquoi l'aluminium est utilisé dans l'appareillage des usines modernes d'acide nitrique.

Remarque. — A chaud, les acides sulfurique et nitrique agissent sur l'aluminium; le rôle réducteur du métal intervient.

52. ***Action des bases.*** — Chauffons de la poudre d'aluminium dans l'eau, on n'observe rien. Ajoutons une solution de soude, aussitôt il se produit un abondant dégagement d'hydrogène que l'on peut enflammer.

$$\underset{\text{aluminium}}{2\,\mathbf{Al}} + \underset{\text{soude}}{2\,\mathbf{NaOH}} + \underset{\text{eau}}{2\,\mathbf{H_2O}} \longrightarrow \underset{\text{aluminate de sodium}}{2\,\mathbf{NaAlO_2}} + \underset{\text{hydrogène}}{3\,\mathbf{H_2}\uparrow}.$$

Le corps formé, $NaAlO_2$, est de l'*aluminate de sodium*.

On peut répéter la même expérience avec une solution de potasse. En conclusion :

L'aluminium est attaqué par les bases alcalines, il y a dégagement d'hydrogène.

53. ***Hydroxyde d'aluminium.*** — Dans une solution de sulfate d'aluminium versons doucement une solution de soude, il se forme un précipité blanc gélatineux d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$:

$$\underset{\text{sulfate d'aluminium}}{Al_2(SO_4)_3} + \underset{\text{soude}}{6\ NaOH} \longrightarrow \underset{\text{sulfate de sodium}}{3\ Na_2SO_4} + \underset{\text{hydroxyde d'aluminium}}{2\ Al(OH)_3 \downarrow};$$

réaction qui s'écrit, en faisant intervenir les ions actifs dans les solutions :

$$Al^{+++} + 3\ (OH)^- \longrightarrow Al(OH)_3 \downarrow.$$

Filtrons, lavons le précipité et divisons-le en deux parties que nous plaçons dans deux tubes à essai.

— 1° Dans le premier tube, ajoutons de l'acide chlorhydrique; le précipité disparaît. Il s'est produit la réaction :

$$\underset{\text{hydroxyde d'aluminium}}{Al(OH)_3} + \underset{\text{acide chlorhydrique}}{3\ HCl} \longrightarrow \underset{\text{chlorure d'aluminium}}{AlCl_3} + \underset{\text{eau}}{3\ H_2O};$$

qui, sous forme ionique s'écrit :

$$Al(OH)_3 + 3\ H^+ \longrightarrow Al^{+++} + 3\ H_2O.$$

Dans cette réaction, **l'hydroxyde d'aluminium s'est comporté comme une base.**

— 2° Dans le second tube, ajoutons de la soude; le précipité disparaît. Il se forme de l'*aluminate de sodium* $NaAlO_2$, soluble, suivant la réaction :

$$\underset{\text{hydroxyde d'aluminium}}{Al(OH)_3} + \underset{\text{soude}}{NaOH} \longrightarrow \underset{\text{aluminate de sodium}}{NaAlO_2} + \underset{\text{eau}}{2\ H_2O};$$

qui s'écrit, en faisant apparaître les ions actifs :

$$Al(OH)_3 + (OH)^- \longrightarrow AlO_2^- + 2\ H_2O.$$

Ici, l'hydroxyde d'aluminium joue maintenant le rôle d'un acide.

Concluons : l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ se comporte :

— *a*) comme une *base vis-à-vis des acides* **forts** (HCl) :

— *b*) comme un *acide vis-à-vis des bases* **fortes** (NaOH).

Ce corps est basique ou acide suivant le cas, on dit que :
L'hydroxyde d'aluminium est un hydroxyde amphotère.

MÉTALLURGIE

54. ***Minerai.*** — Le seul minerai important d'aluminium est la **bauxite,** constituée par de l'alumine hydratée (Al_2O_3, $2H_2O$), mélangée à des impuretés; on la trouve dans le Midi de la France (au village des Baux, dans les Bouches-du-Rhône, d'où son nom; dans le Var, l'Hérault, les Pyrénées-Orientales).

55. ***Préparation de l'aluminium.*** — 1° **Principe.** — On **électrolyse,** à température élevée, un mélange fondu d'*alumine* et de *cryolithe* (ce dernier corps est un fluorure double d'aluminium et de sodium dont un gisement important se trouve au Groenland).

L'addition de cryolithe permet d'abaisser le point de fusion du bain : l'alumine pure fond vers 2 000 °C, tandis que le mélange alumine-cryolithe fond entre 900 °C et 1 000 °C.

L'électrolyse produit un dépôt d'aluminium à la cathode. A l'anode, il y a libération d'oxygène.

2° **Réalisation.** — La bauxite est d'abord purifiée par voie chimique et transformée en alumine pure. Celle-ci est dissoute dans la cryolithe fondue et soumise à l'électrolyse.

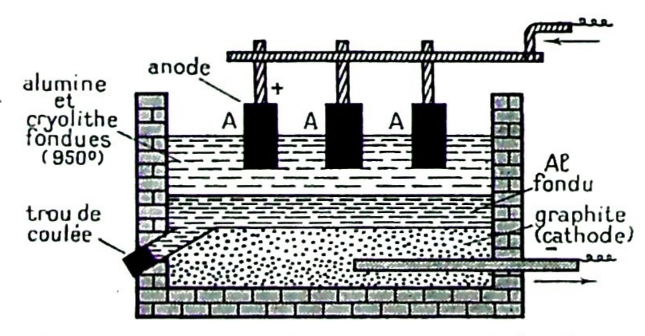


Fig. 32. — *Four électrolytique pour la préparation de l'aluminium.*

L'opération s'effectue dans une cuve électrolytique dont le revêtement intérieur en charbon (graphite) forme l'électrode

négative (fig. 32). Les anodes, A, sont des cylindres de charbon que l'on peut déplacer verticalement. La chaleur produite par le passage du courant maintient le bain en fusion.

L'aluminium, plus dense que le bain, reste au fond de la cuve. L'oxygène libéré à l'anode se combine au carbone de l'électrode pour donner de l'oxyde de carbone. *Les anodes s'usent* et c'est pourquoi il faut les enfoncer progressivement dans le bain pour compenser l'usure. L'intensité du courant qui traverse le bain varie de 35 000 à 100 000 ampères, selon le type de four utilisé.

RÉSULTATS FONDAMENTAUX

*L'***aluminium** *est un métal blanc, très peu dense* ($d = 2{,}7$), *bon conducteur de la chaleur et de l'électricité,* **malléable** *et* **ductile,** *mais peu tenace.*

Ses alliages (duralumin) *ont des qualités mécaniques supérieures à celles du métal pur; ils sont très employés.*

L'aluminium a une grande affinité pour l'oxygène; c'est un réducteur énergique (*eau, oxydes métalliques*).

*L'aluminium est attaqué par l'***acide chlorhydrique** *à froid et par les* **bases alcalines**; *les acides sulfurique et nitrique sont sans action à froid.*

L'aluminium est préparé par électrolyse de l'alumine (*bauxite*) *additionnée de cryolithe.*

EXERCICES

21. — La perte de masse d'une bauxite au feu est de 26,1 p. 100; trouver la formule de la bauxite.

Rép. : $Al_2O_3 . 2H_2O$.

22. — Quelle quantité de poudre d'aluminium faut-il ajouter à 8 *g* d'oxyde de fer Fe_2O_3 pour obtenir, par aluminothermie, uniquement du fer et de l'alumine?

Rép. : 2,7 *g*.

23. — On attaque séparément 4,5 *g* d'aluminium par une solution d'acide chlorhydrique et par une solution concentrée de soude. Calculer les volumes d'hydrogène dégagé dans ces réactions.

Rép. : 5,6 *l* dans les deux cas.

24. — Une solution contient 1,71 *g* de sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$. On lui ajoute une solution de soude à 120 *g* par litre. Quel volume de cette solution faut-il verser

1° pour précipiter tout l'aluminium à l'état d'hydroxyde?

2° pour faire disparaître ensuite complètement le précipité prédécent?

Rép. : 1° 10 cm^3; 2° 3,3 cm^3.

CHAPITRE VIII

FER

Fe = 56

56. ***Généralités.*** — Le fer s'obtient par réduction de ses oxydes naturels par le carbone et l'oxyde de carbone. Le produit *brut* fourni par cette métallurgie contient toujours du carbone, on l'appelle **fonte**; elle renferme de 2 à 5 p. 100 de carbone libre ou combiné.

Par élimination d'une partie du carbone des fontes, on obtient des alliages fer-carbone contenant moins de 1 p. 100 de carbone, ce sont les **aciers.** A mesure que la teneur en carbone diminue, l'acier devient moins dur; aussi distingue-t-on les aciers durs, demi-durs, doux et extra-doux.

Entre 1 et 2 p. 100 de carbone, on a des produits intermédiaires entre les fontes et les aciers, appelés **fontes aciérées.**

L'industrie livre, sous le nom de **fer,** des produits qui sont en réalité des aciers très doux.

Le fer rigoureusement pur ne présente pas d'intérêt pratique particulier. On fabrique actuellement du fer très pur, en petite quantité, par électrolyse d'une solution de sel ferreux (*fer électrolytique*).

Les propriétés *physiques* des fontes et des aciers varient beaucoup avec la teneur en carbone, mais, au point de vue *chimique*, ces produits sidérurgiques se comportent comme leur constituant essentiel : le fer.

Seules les propriétés *chimiques* du fer sont explicitement au programme des classes de Première. Nous croyons toutefois utile de donner aux élèves quelques indications sur les propriétés physiques et mécaniques des produits ferreux et sur les applications qui en découlent.

I. — PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU FER, DES FONTES ET DES ACIERS

57. ***Propriétés physiques et mécaniques du fer.*** — Le fer pur (*fer électrolytique, fer doux*) est un métal blanc grisâtre, brillant lorsqu'il est poli.

1° **Propriétés physiques.** — Ses constantes physiques sont :

Température de fusion	1 530 °C
Température d'ébullition	3 000 °C
Masse volumique	7,85 g/cm³.

C'est donc un **métal peu fusible**; mais vers 900 °C, il se ramollit et devient *pâteux*, ce qui permet de le travailler au marteau et de le souder à lui-même.

Le fer est assez bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. A ce point de vue, il est inférieur à l'aluminium et au cuivre.

Placé dans un champ magnétique, **le fer s'aimante**, mais cette aimantation n'est que *temporaire*; elle s'annule quand on supprime le champ.

Etudions l'influence de la température sur les propriétés magnétiques du fer. Chauffons très fortement un gros clou suspendu par un fil de cuivre et approchons un aimant (fig. 51), le fer n'est pas attiré. Eteignons le bec Bunsen et laissons refroidir, l'aimant restant en place; au bout de peu de temps, nous constatons que le clou est attiré. Concluons : *Le fer s'aimante à froid, mais* **ses propriétés magnétiques disparaissent à chaud** (au-dessus de 770 °C).

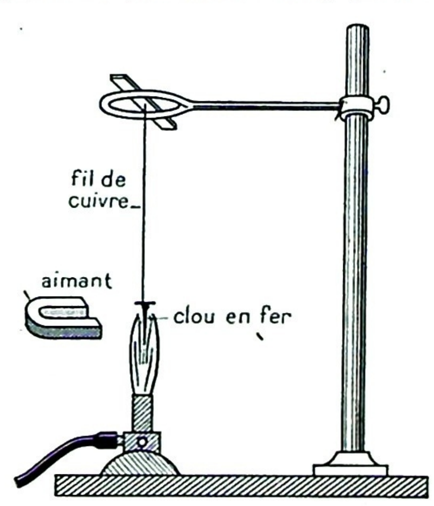


Fig. 33.
Le fer n'est plus magnétique à chaud.

2° **Qualités mécaniques.** — Le fer se travaille facilement, il ne graisse pas la lime. **Le fer est tenace et dur**; c'est le métal usuel qui a les meilleures propriétés mécaniques.

Le fer est très malléable et très ductile. Le passage au laminoir à chaud (1 200 °C) donne des *barres* de fer ou des feuilles plus ou moins épaisses qui constituent la *tôle*.

Le passage à la filière, à chaud, conduit aux *fils* de fer. Si nous courbons un fil de fer, il reste déformé : donc **le fer n'est pas élastique.**

En résumé : **Le fer est un métal tenace, dur, malléable, ductile, mais non élastique.**

58. ***Propriétés physiques et mécaniques des fontes.*** — Les fontes forment une gamme très étendue de produits ferreux; elles contiennent de 3 à 5 p. 100 de carbone, 95 p. 100 de fer et quelques autres éléments en faible proportion (silicium, nickel, chrome, azote); leur température de fusion est plus basse que celle du fer. Nous les classons simplement en trois grandes catégories : les *fontes blanches*, les *fontes grises* et les *fontes spéciales*.

1° **Fontes blanches.** — Ce sont des solides gris clair[1] qui fondent vers 1 100 °C en restant *pâteux*, ce qui les rend **impropres au moulage.**

La fonte blanche est *dense* ($d = 7,5$), *dure*, mais *cassante*. Elle est difficile à travailler, *non malléable, non ductile*, donc sans intérêt pour des applications mécaniques. Elle est utilisée pour la fabrication des aciers.

2° **Fontes grises.** — Ce sont des solides gris noir[2], moins durs et moins denses ($d = 7$) que les fontes blanches.

La fonte grise fond vers 1 200 °C et devient *très fluide*, ce qui la rend **propre au moulage;** comme elle est *cassante*, on en fait des objets qui ne sont pas soumis à des chocs, comme des bâtis de machines, des carcasses de poêles, etc.

La fonte grise se travaille facilement; elle se laisse limer, tourner et forer aisément. Par contre, elle n'est **ni malléable, ni ductile.**

3° **Fontes spéciales.** — En incorporant aux fontes ordinaires de petites quantités de corps secondaires (nickel, chrome, manganèse), on modifie leurs propriétés mécaniques (dureté, résistance à la corrosion, etc.); on obtient des **fontes spéciales** dont le domaine d'application est très vaste.

1. Dans les fontes blanches, le carbone est combiné au fer (carbure de fer).
2. Les fontes grises contiennent du carbone libre (graphite).

59. ***Propriétés physiques et mécaniques des aciers.*** — Les **aciers** sont des fers dont la teneur en carbone varie entre 0,05 p. 100 (*acier extra-doux*) et 1 p. 100 (*acier extra-dur*). En leur incorporant de petites quantités de nickel, manganèse, chrome ou tungstène, on transforme certaines de leurs propriétés mécaniques et on rend ces corps propres à de nombreux usages **(aciers spéciaux).**

Les variétés d'acier sont en nombre illimité; nous nous contenterons d'indications générales.

Les aciers sont des solides de couleur un peu plus foncée que le fer; ils fondent vers 1 400 °C; ils sont d'autant plus *durs* qu'il contiennent plus de carbone; ils sont **malléables** et **ductiles,** ils se travaillent au laminoir et à la filière. Si nous courbons un fil d'acier et que nous l'abandonnons à lui-même, il reprend sa forme primitive, donc l'**acier est très élastique,** ce qui le distingue du fer (§ 57).

L'acier s'aimante moins bien que le fer, mais il conserve son aimantation quand on supprime le champ; aussi l'utilise-t-on pour la fabrication des aimants *permanents.*

Les *aciers ordinaires* sont d'un usage universel : charpentes métalliques, rails, poutrelles, pièces forgées, laminées, embouties de toutes formes.

Quant aux *aciers spéciaux,* ils répondent aux exigences particulières de certaines industries. Citons simplement :

— **les aciers au chrome** qui ont une grande dureté et une grande résistance à la traction. Quand la teneur en chrome atteint 12 p. 100, ils sont *inoxydables* et, pour cette raison, on les emploie en coutellerie.

— **les aciers au manganèse,** remarquables par leur très grande résistance à l'usure (fabrication des mâchoires de broyeurs).

— **les aciers au chrome-tungstène** dont la découverte a révolutionné la fabrication des outils de coupe des métaux. Ces aciers, caractérisés par une grande dureté gardent leurs qualités jusqu'à 500 °C et permettent une *coupe rapide* sans détérioration de l'outil par l'élévation de température qui en résulte.

L'acier et le fer sont déformables à chaud; ils pourront donc être travaillés au laminoir, à la filière, au marteau, au marteau-pilon ou à la presse à forger.

Le forgeron travaille le métal après l'avoir ramolli au feu; pour les grosses pièces, on les chauffe dans un four, puis on les façonne au marteau-pilon

II. — PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU FER

60. ***Action de l'oxygène.*** — EXPÉRIENCE. — Dans un flacon d'oxygène introduisons un fil de *fer* portant à son extrémité un morceau d'amadou enflammé. Nous assistons à une combustion *très vive*, avec projection d'étincelles (fig. 34). A la température de l'expérience, il se forme de l'oxyde de fer Fe_3O_4 (oxyde magnétique) :

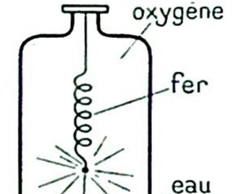


Fig. 34. — *Combustion vive du fer dans l'oxygène.*

$$3\,Fe + 2\,O_2 \longrightarrow Fe_3O_4.$$

De même, de la fine limaille de fer brûle avec incandescence dans la flamme d'un bec Bunsen.

Concluons : **le fer a beaucoup d'affinité pour l'oxygène,** et par suite nous lui prévoyons des propriétés *réductrices.*

A froid, l'oxygène sec n'a pas d'action sur le fer.

Action de l'air. — Le fer est inaltérable à froid dans l'air *sec*, mais **à l'air humide il se rouille**; il se recouvre d'une couche brun rougeâtre composée principalement d'oxyde ferrique Fe_2O_3 hydraté. Il y a *oxydation lente* du fer par l'oxygène de l'air.

Mais **la rouille est poreuse** et l'oxydation n'est pas seulement superficielle[1], elle peut gagner en profondeur. La formation de la rouille est un danger pour les constructions métalliques.

Pour éviter cette oxydation du fer à l'air, on le protège de tout contact avec l'atmosphère à l'aide d'une couche isolante : graisse ou huile, peinture au minium, métal non altérable comme le zinc (fer galvanisé), ou l'étain (fer-blanc), ou encore le nickel ou le chrome.

61. ***Propriétés réductrices.*** — Le fer ayant de l'affinité pour l'oxygène, nous sommes conduits à étudier son action sur les composés oxygénés, par exemple sur l'eau.

1. Rappelons que l'oxydation de l'aluminium, dans les mêmes conditions est uniquement superficielle, la couche d'alumine *imperméable* étant protectrice.

Eau. — Faisons passer un courant de vapeur d'eau sur du fer chauffé vers 700 °C, il se dégage de l'hydrogène (fig. 35).

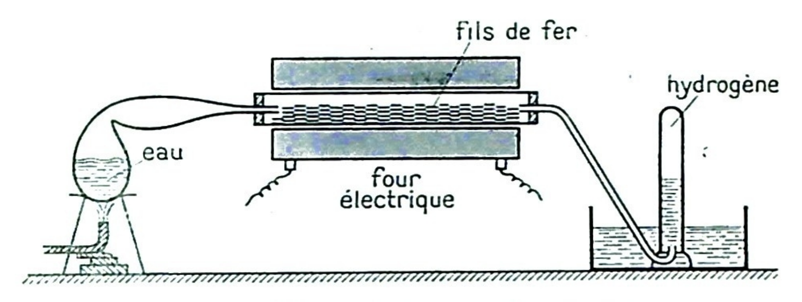


Fig. 35. — *Réduction de la vapeur d'eau par le fer.*

Le fer a *réduit* la vapeur d'eau suivant la réaction :

$$3\,Fe + 4\,H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 4\,H_2 \uparrow$$

fer, eau, oxyde de fer, hydrogène

Cette réduction est industrielle; elle est utilisée pour la préparation de l'hydrogène.

62. ***Action sur les métalloïdes.*** — *Le fer se combine facilement aux métalloïdes*; nous étudierons son action sur le *chlore* et le *soufre.*

1° **Chlore.** — Une spirale de fer chauffée, introduite dans un flacon de chlore, donne une réaction vive (fig. 36); il se forme du *chlorure ferrique* $FeCl_3$:

$$2\,Fe + 3\,Cl_2 \longrightarrow 2\,FeCl_3.$$

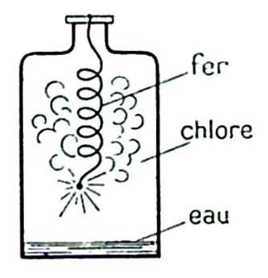


Fig. 36. — *Réaction vive du fer dans le chlore.*

2° **Soufre.** — Mélangeons intimement de la limaille de fer et de la fleur de soufre. Plaçons ce mélange sur une brique et chauffons en un point jusqu'à l'incandescence; nous voyons celle-ci se propager d'elle-même et il reste un corps noir, le *sulfure de fer* FeS.

$$Fe + S \longrightarrow FeS.$$

63. ***Action des acides.*** — Étudions d'abord l'action des acides *dilués*, nous envisagerons ensuite celle des acides *concentrés*.

1° **Acides dilués.** — Prenons trois tubes à essai dans lesquels nous versons respectivement des solutions diluées des acides *chlorhydrique*, *sulfurique* et *nitrique*. Ajoutons des clous en fer dans chacun des tubes; nous observons que *les trois acides attaquent le fer* (fig. 37).

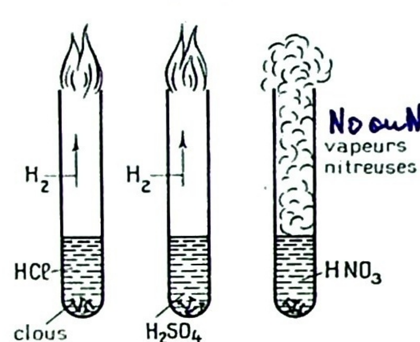


Fig. 37.
Action des acides dilués sur le fer.

— Avec l'**acide chlorhydrique,** il se forme du *chlorure ferreux* et il se dégage un gaz combustible, c'est de l'hydrogène :

$$2\,HCl + Fe \longrightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow;$$

acide chlorhydrique — *fer* — *chlorure ferreux* — *hydrogène*

ou, en faisant apparaître les ions :

$$2\,H^+ + Fe \longrightarrow Fe^{++} + H_2\uparrow.$$

— Avec l'**acide sulfurique,** nous observons une action analogue :

$$H_2SO_4 + Fe \longrightarrow FeSO_4 + H_2\uparrow;$$

acide sulfurique — *fer* — *sulfate ferreux* — *hydrogène*

qui s'écrit encore :

$$2\,H^+ + Fe \longrightarrow Fe^{++} + H_2\uparrow. \qquad (1)$$

— Avec l'**acide nitrique,** il y a un abondant dégagement de vapeurs nitreuses rousses. Dans ce cas particulier, l'hydrogène qui se forme par la réaction du type (1) *réduit* l'acide nitrique; c'est pourquoi :

a) il n'y a pas dégagement d'hydrogène,

b) il se forme des produits de réduction de l'acide nitrique (vapeurs nitreuses).

c) le fer passe à l'état d'ion ferrique Fe^{+++} puisqu'on est en milieu oxydant.

Conclusion : **Les acides dilués attaquent le fer à froid.**

Il en résulte que l'on ne peut conserver ou transporter les acides *étendus* dans des récipients en fer.

2° **Acides concentrés.** — Répétons l'expérience précédente, mais en utilisant les acides concentrés. Avec l'*acide chlorhydrique,* nous observons encore un dégagement d'hydrogène.

Par contre, avec les acides sulfurique et nitrique, il n'y a aucune action *à froid*[1]. C'est pourquoi on conserve et on transporte l'acide sulfurique *concentré* dans des récipients en fer ou en fonte.

Retenons ce résultat : **les acides sulfurique et nitrique concentrés n'attaquent pas le fer à froid.**

Avec l'acide nitrique concentré, le fer présente le phénomène de **passivité** :

Dans un verre, plaçons quelques clous et versons de l'acide nitrique fumant : il n'y a pas d'attaque (fig. 38). Ajoutons de l'eau; contrairement à ce que nous pouvions prévoir, *le fer n'est pas attaqué,* et pourtant l'acide est dilué. On dit que **le fer est devenu passif.**

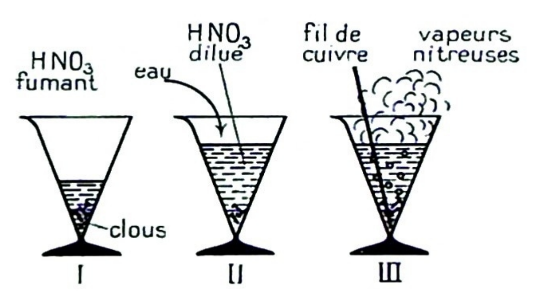


Fig. 38. — *Passivité du fer.*
I. L'acide nitrique fumant n'attaque pas le fer.
II. L'acide nitrique dilué n'attaque pas le fer qui a été en contact avec l'acide fumant (passivité).
III. La passivité cesse au contact du cuivre.

Il redevient actif, c'est-à-dire attaquable par l'acide nitrique dilué, dès qu'on le touche un instant avec un fil de cuivre : on observe alors un abondant dégagement de vapeurs nitreuses.

Remarque. — La passivité s'explique par la formation d'une couche *protectrice* d'oxyde de fer, due à l'action oxydante de HNO_3 fumant.

64. ***Action des bases.*** — Contrairement à l'aluminium (§ 52), **le fer n'est pas attaqué par les bases;** ainsi la potasse, la soude sont sans action sur lui. C'est pourquoi, dans l'industrie, toutes les fois qu'on produit une attaque chimique avec les bases, on opère dans la fonte. De même, les électrodes des voltamètres, qui sont en contact avec la soude ou la potasse, sont en fer.

1. L'acide sulfurique concentré et chaud attaque le fer. Il se dégage du gaz sulfureux.

65. ***Sels de fer.*** — Avec l'aluminium, nous avons trouvé un *seul* chlorure $AlCl_3$, un *seul* sulfate $Al_2(SO_4)_3$; avec le fer, il en est tout autrement. L'action du chlore (§ 62) a donné du chlorure *ferrique* $FeCl_3$ tandis que, par attaque du fer par l'acide chlorhydrique (§ 63), on obtient le chlorure $FeCl_2$, appelé chlorure *ferreux.*

Il y a de même deux sulfates : l'un $FeSO_4$ dénommé *sulfate ferreux*, l'autre $Fe_2(SO_4)_3$ appelé *sulfate ferrique.*

Il existe donc deux catégories de sels de fer : les sels ferreux et les sels ferriques.

Dans les premiers, on passe de la formule de l'acide à la formule du sel en remplaçant 2H par Fe : *dans les sels ferreux, la valence du fer est* 2. **En solution, les sels ferreux donnent des ions ferreux Fe^{++}.**

Dans les seconds, la formule du sel se déduit de celle de l'acide en remplaçant 3H par Fe : *dans les sels ferriques, la valence du fer est* 3. **En solution, les sels ferriques donnent des ions ferriques Fe^{+++}.**

66. ***Caractères des sels de fer.*** — Nous distinguons naturellement les sels ferreux et les sels ferriques.

1° **Sels ferreux.** — Les sels ferreux en solution, par addition de soude, donnent un **précipité verdâtre d'hydroxyde ferreux** $Fe(OH)_2$.

Ainsi, avec la solution de sulfate ferreux, on a la réaction :

$$\underset{\text{sulfate ferreux}}{FeSO_4} + \underset{\text{soude}}{2\,NaOH} \longrightarrow \underset{\text{sulfate de sodium}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{hydroxyde ferreux}}{Fe(OH)_2\downarrow};$$

qui peut s'écrire :

$$Fe^{++} + 2\,(OH)^- \longrightarrow Fe(OH)_2\downarrow.$$

Les sels ferreux sont des réducteurs; par oxydation, les sels ferreux (ions Fe^{++}) se transforment en sels *ferriques* (ions Fe^{+++}). Ceci explique pourquoi en milieu *oxydant*, avec l'acide nitrique par exemple, c'est toujours le sel *ferrique* qui se forme (§ 63).

2° **Sels ferriques.** — Un sel ferrique donne, par addition de soude, un **précipité brun rouge d'hydroxyde ferrique** $Fe(OH)_3$.

Par exemple, avec la solution de sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3$ on a la réaction :

$$\underset{\text{sulfate ferrique}}{Fe_2(SO_4)_3} + \underset{\text{soude}}{6\,NaOH} \longrightarrow \underset{\text{sulfate de sodium}}{3\,Na_2SO_4} + \underset{\text{hydroxyde ferrique}}{2\,Fe(OH)_3\downarrow};$$

qui peut s'écrire :

$$Fe^{+++} + 3\,(OH)^- \longrightarrow Fe(OH)_3 \downarrow.$$

Les sels ferriques sont des oxydants; par réduction, les sels ferriques (ions Fe^{+++}) se transforment en sels *ferreux* (ions Fe^{++}). Ceci explique pourquoi un acide attaquant le fer avec dégagement d'hydrogène (HCl ou H_2SO_4 étendu) donne un sel *ferreux*; le sel ferrique ne peut se former, car il serait réduit par l'hydrogène.

III. — MÉTALLURGIE

67. ***Minerais de fer.*** — Le fer est très répandu dans la nature; ses minerais ordinaires sont des *oxydes*, à savoir :

1° **L'oxyde magnétique** ou **magnétite** Fe_3O_4 qui est en quantités notables en Suède et en Norvège. On le trouve dans l'Oural, aux États-Unis et en Algérie. C'est le meilleur minerai, le plus pur et le plus riche en fer.

2° **L'oxyde ferrique** Fe_2O_3; on le rencontre à l'état *anhydre* cristallisé (*fer oligiste*) à l'île d'Elbe et dans les Vosges. On le trouve sous forme fibreuse (*hématite rouge*) en Espagne.

Hydraté, l'oxyde ferrique est très répandu. La *minette lorraine* en est une variété qui renferme en outre des phosphates; elle est exploitée dans les bassins de Nancy, Longwy et Briey.

68. ***Fabrication de la fonte.*** — **La fonte s'obtient par réduction des oxydes de fer par l'oxyde de carbone à haute température.** Dans un haut fourneau, on introduit, en *couches alternées*, le minerai (oxyde) et du carbone (coke métallurgique); à la base du haut-fourneau on envoie un courant d'air à 900 °C.

1° **Production de l'oxyde de carbone.** — Le carbone, en brûlant dans le courant d'air chaud, donne du gaz carbonique CO_2 :

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2;$$

mais celui-ci, à haute température, est réduit par l'excès de carbone à l'état d'*oxyde de carbone* CO :

$$\underset{\text{gaz carbonique}}{CO_2} + \underset{\text{carbone}}{C} \longrightarrow \underset{\text{oxyde de carbone}}{2\,CO}. \qquad (1)$$

2° **Réduction de l'oxyde de fer.** — L'oxyde de carbone réduit l'oxyde de fer suivant des réactions *complexes* qui finalement peuvent se résumer dans l'équation chimique :

$$\underset{\text{oxyde de fer}}{Fe_2O_3} + \underset{\text{oxyde de carbone}}{3\,CO} \longrightarrow \underset{\text{gaz carbonique}}{3\,CO_2} + \underset{\text{fer}}{2\,Fe}. \qquad (2)$$

Mais à la température à laquelle les oxydes de fer sont réduits, *le carbone se combine au fer* et c'est pourquoi on obtient, non pas du fer pur, mais de la **fonte.**

3° **Réalisation.** — On produit la *fonte* dans un grand four vertical de 7 *m* de diamètre, dont la hauteur dépasse parfois 30 *m*, appelé **haut fourneau** (fig. 39) et constitué essentiellement par deux troncs de cône réunis par leurs bases et un petit cylindre placé à la partie inférieure, le *creuset*. Les noms des différentes parties de l'appareil sont indiqués sur la figure 39. Le profil du haut fourneau peut être modifié afin d'augmenter sa capacité qui, dans certains hauts fourneaux modernes à profil presque cylindrique, atteint 1 000 m^3.

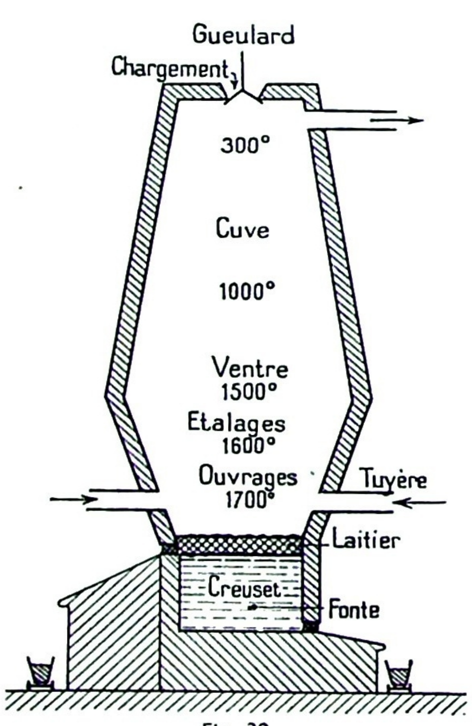


Fig. 39.
Différentes parties du haut fourneau.

A la partie supérieure on introduit le minerai et le charbon (coke) ; à la base, on insuffle de l'air chaud à 900 °C par les *tuyères*. Les matières solides (minerai et coke) descendent dans le haut-fourneau, se dessèchent, puis arrivent dans la zone où la réduction se produit.

Dans le creuset, se rassemble la fonte liquide sur laquelle surnagent les impuretés fondues (*laitier*).

Quand le creuset est plein, on ouvre le *trou de coulée du laitier*,

à la partie supérieure du creuset; la fonte continuant à se former augmente en quantité et finit par chasser tout le laitier. A ce moment, on ouvre le *trou de coulée de la fonte* situé à la partie inférieure du creuset, et la fonte s'écoule.

Si la proportion de charbon est faible, le haut fourneau fonctionne à *allure froide* et on produit de la **fonte blanche.**

S'il y a beaucoup de coke, on opère à *allure chaude* et on obtient de la **fonte grise.**

69. ***Fabrication des aciers.*** — Les fontes obtenues dans le haut fourneau ont des compositions variables selon la teneur des minerais, la température du haut fourneau et la marche plus ou moins rapide des opérations. Elles renferment 5 à 7 p. 100 d'impuretés qui sont surtout :

du *carbone* : 2 à 5 pour 100
du *silicium* : 0,5 à 5 pour 100
parfois du *phosphore* : 0,02 à 5 pour 100.

On passe des fontes aux aciers en enlevant les impuretés par des opérations dites d'**affinage.**

Or ces impuretés (S, C, P) sont des corps réducteurs, donc combustibles; *on les éliminera en les brûlant.* De plus la chaleur dégagée par cette combustion élève la température du bain; elle maintient ainsi la masse à l'état liquide malgré l'élévation de son point de fusion (de 1 100 °C pour la fonte vers 1 400 °C ou 1 500 °C pour l'acier).

L'élaboration d'un acier comprend donc essentiellement une oxydation des impuretés (Si, C) qui peut être effectuée :

— soit par un violent courant d'air **(procédé Bessemer),**

— soit par des oxydes de fer **(procédé Martin).**

En général, l'oxydation est trop poussée, le carbone a disparu et il s'est formé un peu d'oxyde de fer. On remédie à cet inconvénient en ajoutant, à la fin de l'opération, une fonte au manganèse (*ferro-manganèse*) qui joue un double rôle :

1° par le *carbone* qu'elle contient, elle recarbure convenablement la masse;

2° par son *manganèse*, elle réduit l'oxyde de fer qui a pu se former.

Les aciers spéciaux (§ 59) s'obtiennent au four électrique.

Les aciers *Bessemer* sont les aciers courants; les aciers *Martin* sont de meilleure qualité; enfin les aciers *spéciaux*, par les corps supplémentaires introduits (chrome, silicium, tungstène), ont des qualités mécaniques qui répondent aux besoins de l'industrie.

RÉSULTATS FONDAMENTAUX

Les produits sidérurgiques sont classés en fer, fontes *et* aciers.

Le **fer** *est un métal peu fusible,* **tenace, dur, malléable, ductile,** *mais non élastique.*

Les **fontes** *contiennent 2 à 5 pour cent de carbone.*

Les **aciers** *renferment moins de 1 pour 100 de carbone. Ils sont malléables, ductiles et* **durs.**

Le fer a beaucoup d'affinité pour l'oxygène, c'est un **réducteur** *(vapeur d'eau); il se rouille à l'air humide. Ce corps se combine facilement aux métalloïdes* (soufre, chlore), *il est attaqué à froid par les acides étendus, mais non par les bases.*

Il existe deux catégories de sels de fer : les **sels ferreux** (ion Fe^{++}) *et les* **sels ferriques** (ion Fe^{+++}).

Les minerais de fer sont surtout les **oxydes** (*oxyde magnétique, oxyde ferrique anhydre ou hydraté*).

La **fonte** *s'obtient par réduction des oxydes de fer par l'oxyde de carbone dans un* **haut fourneau.**

Les **aciers** *se préparent par affinage de la fonte, les impuretés* (Si, C) *étant oxydées.*

EXERCICES

25. — On attaque 1 *g* de fonte par de l'acide sulfurique étendu en excès et on recueille 384 *cm*³ d'hydrogène; quelle est la teneur en fer pur de cette fonte?
Rép. : 96 p. 100.

26. — Quelle masse de soufre doit-on ajouter à 5,6 *g* de limaille de fer pour a transformer complètement en sulfure de fer?
Rép. : 3,2 *g*.

27. — On attaque 8,4 *g* de fer pur par de l'acide sulfurique dilué et froid, en excès. Par évaporation de la solution, on obtient des cristaux de sulfate ferreux hydraté $FeSO_4$, 7 H_2O. Calculer leur masse.
Rép. : 41,7 *g*.

28. — On réduit complètement 20 *g* d'un oxyde de fer, à chaud, par un courant d'hydrogène sec et on condense 6,75 *g* d'eau. Composition et nature de l'oxyde?
Rép. : Fer : 70; O : 30; c'est de l'oxyde ferrique Fe_2O_3.

29. — Déterminer le pourcentage en oxygène des oxydes de fer FeO, Fe_2O_3 et Fe_3O_4.
Rép. : 22,2 p. 100; 30 p. 100; 27,6 p. 100.

CHAPITRE IX

CUIVRE

Cu = 63,6

70. ***Propriétés physiques et mécaniques.*** — Le cuivre est un métal que l'on trouve dans le commerce à l'état presque pur sous le nom de *cuivre électro* (cuivre purifié par électrolyse).

1° **Propriétés physiques.** — Le cuivre est un métal *rouge* qui, poli, possède un éclat métallique remarquable.

Ses constantes physiques sont :

Température de fusion	1 083 °C
Température d'ébullition	2 330 °C
Masse volumique	8,9 g/cm³.

Par suite, c'est un métal **peu fusible** et assez **dense.**

Le cuivre possède une grande conductibilité calorifique et électrique. Il est, après l'argent, le métal le plus conducteur de la chaleur et de l'électricité; le cuivre est donc par excellence le métal usuel pour réaliser *économiquement* les échanges calorifiques et pour conduire l'électricité; il est concurrencé par l'aluminium (§ 46).

Les alambics, les chaudières, les ustensiles de cuisine, etc., se font en cuivre; les câbles conducteurs d'électricité sont en cuivre *pur*, car des traces d'impuretés suffisent pour réduire la conductibilité électrique de moitié.

2° **Qualités mécaniques.** — Le cuivre est un métal **assez tenace,** sa charge de rupture est de 21 *kgf* par mm².

Le cuivre est extrêmement **malléable** et **ductile,** on peut le travailler au laminoir et à la filière. Par martelage, on peut le réduire en feuilles très minces (quelques microns d'épaisseur).

Par contre, le cuivre « graisse » la lime et se travaille mal par usure. Enfin c'est un métal assez mou qui se raye facilement.

71. ***Alliages.*** — Les alliages de cuivre sont nombreux, les plus importants sont les *laitons* et les *bronzes*.

Laitons. — Les laitons ordinaires sont des alliages de *cuivre* et de *zinc* contenant 60 à 70 p. 100 de cuivre. Les *laitons spéciaux* contiennent en outre d'autres éléments (plomb, aluminium, manganèse) en petites quantités, afin d'obtenir des propriétés mécaniques particulières. Ainsi l'alliage 69 p. 100 de Cu, 25 p. 100 de Zn, 4,3 p. 100 de Mn, 1,4 p. 100 de Fe et 0,3 p. 100 de Pb a une résistance à la traction de 50 kgf/mm^2.

Les laitons, appelés couramment *cuivre jaune*, sont moins coûteux et plus durs que le cuivre; ils se travaillent facilement (malléables, ductiles, ne graissent pas la lime).

Bronzes. — Les bronzes sont des alliages de *cuivre* et d'*étain* renfermant de 80 à 95 p. 100 de cuivre. Ils sont peu malléables et peu tenaces. Par contre, ils sont plus fusibles que le cuivre et *se moulent facilement*. On les emploie pour la fabrication des cloches, des statues.

Le **bronze d'aluminium** est un alliage de cuivre et d'aluminium contenant 90 à 95 p. 100 de cuivre (l'aluminium a remplacé l'étain); il a une belle couleur jaune et une grande résistance chimique aux agents atmosphériques.

I. — PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

72. ***Action de l'oxygène.*** — A la température ordinaire, l'oxygène sec est sans action sur le cuivre.

Chauffons une lame de cuivre dans le haut de la flamme non éclairante d'un bec Bunsen; nous constatons que la partie chauffée devient *noire* avec des irisations rouges. Il s'est formé d'abord de l'oxyde cuivreux Cu_2O *rouge* qui se transforme rapidement en oxyde cuivrique CuO *noir*.

La réaction globale s'écrit :

$$\underset{\text{cuivre}}{2\,Cu} + \underset{\text{oxygène}}{O_2} \longrightarrow \underset{\text{oxyde cuivrique}}{2\,CuO}.$$

Le cuivre est oxydable à chaud, mais la réaction n'est pas vive comme avec la poudre d'aluminium ou de fer. **Le cuivre a donc une médiocre affinité pour l'oxygène;** nous prévoyons que ses propriétés réductrices doivent être peu marquées.

Action de l'air. — A l'air sec, il n'y a pas d'attaque; mais à l'air *humide*, le cuivre se recouvre d'une couche verte. Ce corps verdâtre, appelé *vert-de-gris*, est un **carbonate de cuivre hydraté** dû à l'action simultanée du gaz carbonique, de la vapeur d'eau et de l'oxygène de l'air sur le cuivre. Cette couche est *imperméable* et protège le métal contre une attaque en profondeur.

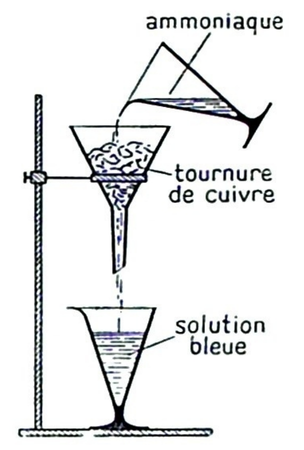


Fig. 40. — *Oxydation du cuivre par l'air en présence d'ammoniaque.*

Action de l'air en présence d'ammoniaque. — Plaçons de la tournure de cuivre dans un entonnoir et arrosons-la avec de l'ammoniaque (fig 40); nous constatons que :

— le cuivre devient noir, *il s'oxyde*;

— la liqueur est bleutée.

En recommençant plusieurs fois l'opération avec la même liqueur, la couleur *bleue* de celle-ci fonce de plus en plus tandis que le cuivre reprend sa couleur rouge. On obtient finalement la **liqueur de Schweitzer** qui a la propriété de dissoudre la cellulose.

Dans cette réaction, il y a oxydation du cuivre par l'oxygène de l'air en oxyde de cuivre CuO qui se dissout dans l'ammoniaque en donnant une base complexe contenant à la fois du cuivre et de l'ammoniaque.

73. ***Propriétés réductrices.*** — Elles sont peu marquées, comme nous l'avions laissé prévoir (§ 72).

Le cuivre ne réduit pas la vapeur d'eau, ce qui le distingue de l'aluminium et du fer.

Pour observer les propriétés réductrices du cuivre, il est nécessaire de le faire agir sur des oxydants *énergiques* comme l'acide nitrique ou l'acide sulfurique concentré et chaud. Nous étudierons l'action de ces acides au paragraphe 75, car ces corps interviennent à la fois par leurs propriétés acides et oxydantes.

74. ***Action des métalloïdes.*** — *Tous les métalloïdes, sauf l'hydrogène, l'azote et le carbone, réagissent sur le cuivre à chaud.*

Nous avons vu l'action de l'oxygène (§ 72), étudions expérimentalement l'action du *chlore* et celle du *soufre*.



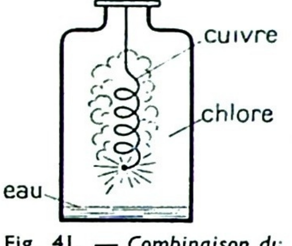


Fig. 41. — *Combinaison du cuivre avec le chlore.*

1° **Chlore.** — Dans un flacon de chlore, introduisons un fil de cuivre fortement chauffé (fig. 41), le métal reste incandescent; il se forme des gouttelettes de *chlorure cuivrique* $CuCl_2$ qui tombent au fond du flacon, d'où la nécessité de laisser un peu d'eau dans le fond pour éviter la casse du flacon.

$$\underset{\text{chlore}}{Cl_2} + \underset{\text{cuivre}}{Cu} \longrightarrow \underset{\text{chlorure cuivrique}}{CuCl_2}.$$

Dans cette expérience, il se forme également du *chlorure cuivreux* CuCl (dépôt blanc au fond du flacon).

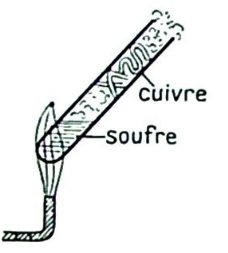


Fig. 42. — *Combinaison du cuivre avec la vapeur de soufre.*

2° **Soufre.** — Chauffons de la fleur de soufre dans un tube à essai à la partie supérieure duquel on a placé un tampon de tournure de cuivre (fig. 42). Le soufre fond, puis se transforme en vapeur qui atteint le métal et s'y combine avec *incandescence*. Il s'est formé du *sulfure cuivreux* Cu_2S :

$$\underset{\text{soufre}}{S} + \underset{\text{cuivre}}{2\,Cu} \longrightarrow \underset{\text{sulfure cuivreux}}{Cu_2S}.$$

75. ***Action des acides.*** — Le cuivre étant moins électropositif que l'hydrogène (§ 3), *les ions* H^+ *ne peuvent agir sur le cuivre*, mais ils peuvent agir sur l'oxyde de cuivre CuO suivant la réaction :

$$CuO + 2\,H^+ \longrightarrow Cu^{++} + H_2O.$$

Une oxydation préalable du cuivre est donc nécessaire pour l'attaque de ce métal par les solutions acides. En d'autres termes : **Les acides n'agissent sur le cuivre qu'en milieu oxydant.**

1° **Acide nitrique.** — Comme ce corps est un oxydant énergique, la réaction doit être facile.

Dans un verre, versons une solution étendue d'acide nitrique et ajoutons un tortillon de cuivre; il y a attaque du métal à froid

et il se dégage des vapeurs rouges (vapeurs nitreuses), produits de *réduction* de HNO_3.

La réaction s'écrit :

$$8\,HNO_3 + 3\,Cu \longrightarrow 3\,Cu(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O;$$

acide nitrique — *cuivre* — *nitrate de cuivre* — *oxyde nitrique* — *eau*

ou, en faisant intervenir seulement les ions actifs :

$$2\,NO_3^- + 3\,Cu + 8\,H^+ \longrightarrow 3\,Cu^{++} + 2\,NO + 4\,H_2O.$$

Cette action de l'acide nitrique sur le cuivre, facile à froid, est utilisée pour la gravure.

REMARQUE. — L'oxyde nitrique NO est un gaz incolore qui fixe spontanément l'oxygène de l'air pour donner le peroxyde d'azote NO_2 qui est un gaz rougeâtre, d'où les vapeurs rouges observées précédemment.

2° **Acide sulfurique.** — L'acide sulfurique est oxydant quand il est *concentré* et *chaud*; c'est donc dans ces conditions qu'il pourra attaquer le cuivre.

En effet, si dans un verre nous versons de l'acide sulfurique *dilué* et *froid* sur un tortillon de cuivre, il n'y a pas d'action.

Reprenons l'expérience avec l'acide concentré. Dans un tube à essai, plaçons quelques tortillons de cuivre et ajoutons de l'acide sulfurique *concentré*. Nous n'observons rien à froid. Chauffons à l'ébullition : il y a attaque et il se dégage un gaz qui décolore le permanganate de potassium (fig. 43) : c'est du *gaz sulfureux*.

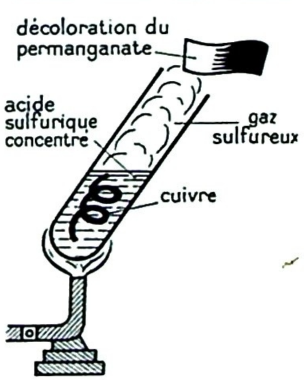


Fig. 43. — *Action de l'acide sulfurique concentré sur le cuivre.*

La réaction s'écrit :

$$2\,H_2SO_4 + Cu \longrightarrow CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2\,H_2O;$$

acide sulfurique — *cuivre* — *sulfate de cuivre* — *gaz sulfureux* — *eau*

ou, en faisant intervenir seulement les ions actifs :

$$SO_4^{--} + Cu + 4\,H^+ \longrightarrow Cu^{++} + SO_2\uparrow + 2\,H_2O.$$

3° **Acide chlorhydrique.** — Dans un ballon contenant de la tournure de cuivre, versons de l'acide chlorhydrique. Il n'y a aucune action ni à froid, ni à chaud, ce qui ne doit pas nous surprendre puisque HCl ne contient pas d'oxygène.

Recommençons l'expérience en ajoutant quelques gouttes d'acide nitrique, corps oxydant. Le cuivre est alors attaqué, le liquide noircit. Laissons la réaction se poursuivre quelques minutes, puis versons le liquide dans l'eau ; il se forme un *précipité blanc* de **chlorure cuivreux** CuCl.

Remarque. — Nous obtenons ici le chlorure *cuivreux* CuCl tandis que l'action du chlore (§ 74) avait conduit au chlorure *cuivrique* $CuCl_2$. On a donc deux séries de sels : sels cuivreux et sels cuivriques.

Dans les sels cuivreux, la valence du cuivre est 1 et il y correspond, dans les solutions, l'ion cuivreux Cu^+, d'ailleurs peu stable, ce qui explique que les sels cuivreux s'observent surtout à l'état solide.

Dans les sels cuivriques, le cuivre a pour valence 2 et il y correspond, dans les solutions, l'ion cuivrique Cu^{++} qui est stable et qui donne la couleur bleue au liquide. Les sels cuivriques sont les plus importants.

4° **Action des acides à l'air.** — Si le cuivre, au lieu d'être plongé dans une solution acide, est exposé à l'air, on constate que tous les acides, même les plus faibles, l'attaquent. C'est l'oxygène de l'air qui produit l'oxydation préalable nécessaire à l'attaque.

Nous avons déjà vu la formation du vert-de-gris dû à l'attaque par le gaz carbonique. De même, une goutte de bougie (*acide stéarique*) tombant sur un bougeoir en cuivre, forme au bout de quelque temps une tache verte. Le vinaigre (*acide acétique*) et tous les aliments acides attaquent les vases en cuivre en donnant des sels de cuivre qui, à forte dose, sont nocifs. On empêche cette attaque en étamant l'intérieur des ustensiles de cuisine.

Remarque. — Si les acides attaquent facilement le cuivre *à l'air*, par contre **les solutions basiques sont sans action sur le cuivre**; toutefois l'ammoniaque a une action particulière que nous avons étudiée (§ 72).

76. ***Sels de cuivre.*** — Les sels de cuivre les plus importants sont les sels *cuivriques* et parmi ceux-ci, le **sulfate de cuivre** $CuSO_4$. Il se présente sous forme de cristaux *bleus*, de formule $CuSO_4, 5H_2O$, solubles dans l'eau en donnant une solution *bleue*.

Action des bases. — Dans un tube à essai contenant une solution de sulfate de cuivre ajoutons une solution diluée de *soude*, nous obtenons un précipité *bleu clair* d'hydroxyde de cuivre $Cu(OH)_2$:

$$\underset{\text{sulfate de cuivre}}{CuSO_4} + \underset{\text{soude}}{2\,NaOH} \longrightarrow \underset{\text{sulfate de sodium}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{hydroxyde de cuivre}}{Cu(OH)_2 \downarrow}$$

ou, en faisant intervenir seulement les ions actifs :

$$Cu^{++} + 2\,(OH)^- \longrightarrow Cu(OH)_2 \downarrow.$$

Répétons l'expérience avec la *solution ammoniacale;* les premières gouttes font apparaître le précipité bleu d'hydroxyde de cuivre, mais *un excès d'ammoniaque fait disparaître le précipité* et donne un liquide bleu foncé appelé **eau céleste.** Il y a formation d'une base complexe soluble contenant du cuivre et de l'ammoniaque.

Ces caractères s'observent avec une solution quelconque d'un sel cuivrique et sont caractéristiques des ions cuivriques Cu^{++}.

Action du fer. — Si l'on plonge un clou en fer dans une solution de sulfate de cuivre, le clou se recouvre d'une couche rougeâtre de cuivre tandis que la solution se décolore. On a la réaction :

$$Fe + Cu^{++} \longrightarrow Fe^{++} + Cu.$$

Le fer, plus électropositif que le cuivre, a cédé des électrons à celui-ci; le fer entre en solution à l'état d'ion ferreux Fe^{++} tandis que le cuivre se dépose.

On observera une réaction analogue avec tous les métaux plus électropositifs que le cuivre, et ils sont nombreux (§ 3). L'expérience réussit bien avec des copeaux de zinc.

II. — MÉTALLURGIE

77. ***Minerai.*** — Le cuivre se trouve à l'*état natif* dans l'Amérique du Nord (lac Supérieur) et dans l'Oural, mais son minerai le plus important est la **chalcopyrite** qui renferme du sulfure cuivreux Cu_2S et du sulfure de fer Fe_2S_3. On le trouve en Espagne, en Angleterre et aux États-Unis.

78. ***Principe de la métallurgie.*** — La métallurgie du cuivre est très complexe pour deux raisons principales :

— la faible teneur en cuivre du minerai (2 à 10 p. 100);

— la présence du fer difficile à éliminer.

Pour se débarrasser du fer, on utilise sa propriété d'être *plus avide d'oxygène que le cuivre*; il en résulte que le sulfure de fer s'oxyde plus facilement que le sulfure de cuivre.

Un traitement de chalcopyrite comprend (fig. 44) :

1° **Un grillage partiel,** vers 600 °C, arrêté à temps pour que le sulfure de fer Fe_2S_3 soit seul oxydé suivant la réaction :

$$\underset{\text{sulfure de fer}}{2\,Fe_2S_3} + 9\,O_2 \longrightarrow \underset{\text{gaz sulfureux}}{6\,SO_2\uparrow} + \underset{\text{oxyde de fer}}{2\,Fe_2O_3};$$

tandis que le sulfure de cuivre Cu_2S reste inattaqué dans ces conditions.

2° **Élimination de l'oxyde de fer** en ajoutant au minerai grillé de la silice (sable) dont le rôle est de s'unir à l'oxyde de fer

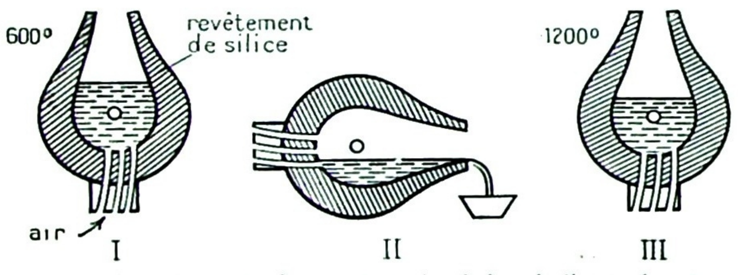


Fig. 44. — Les trois phases principales de la métallurgie du cuivre.
I. Grillage partiel à 600 °C; II. Élimination des scories (silicate de fer); III. Grillage de la matte à 1 200 °C.

pour engendrer un silicate de fer fusible. La masse *fondue* se sépare alors en deux parties : une scorie, plus légère, qui surnage et une partie inférieure (*la matte*) riche en sulfure cuivreux. Cette opération s'appelle la *fusion pour matte.*

3° **Transformation du sulfure Cu_2S en cuivre.** — Pour cela, la matte est placée dans un convertisseur analogue à une cornue Bessemer et portée à 1 200 °C par un violent courant d'air.

A 1 200 °C, *une partie* du sulfure s'oxyde :

$$\underset{\text{sulfure cuivreux}}{2\,Cu_2S} + \underset{\text{oxygène}}{3\,O_2} \quad \underset{\text{gaz sulfureux}}{2\,SO_2} + \underset{\text{oxyde cuivreux}}{2\,Cu_2O}.$$

On coupe l'arrivée de l'air avant l'oxydation *totale* et l'oxyde formé réagit sur le sulfure restant suivant la réaction :

$$Cu_2S + 2\,Cu_2O \longrightarrow SO_2 + 6\,Cu.$$

sulfure cuivreux — *oxyde cuivreux* — *gaz sulfureux* — *cuivre*

On obtient ainsi le cuivre brut (95 p. 100 de cuivre pur) qu'on purifie par électrolyse.

RÉSULTATS FONDAMENTAUX

Le **cuivre** *est un métal peu fusible, assez dense, très bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il est assez tenace, très malléable et ductile; il est très employé à l'état d'***alliages :** laitons (*cuivre et zinc*) et bronzes (*cuivre et étain*).

Le cuivre est un métal peu oxydable. *Il se combine à la plupart des métalloïdes* (oxygène, chlore, soufre) *et est* **attaqué par les acides à condition d'être en milieu oxydant** (HNO_3 *à froid*, H_2SO_4 *concentré et chaud*, HCl *en présence de quelques gouttes d'acide nitrique*).

Le minerai principal de cuivre est la **chalcopyrite** Cu_2S, Fe_2S_3.

EXERCICES

30. — On fait passer un courant d'air sur 63,6 *g* de cuivre chauffé. Quelle est l'augmentation de masse?

Rép. : 16 *g*.

31. — Quelle est la teneur en cuivre de la chalcopyrite Cu_2S, Fe_2S_3, complètement débarrassée de sa gangue?

Rép. : 34,6 p. 100.

32. — Quelle masse de cuivre faut-il attaquer par l'acide nitrique pour obtenir 2 *l* d'oxyde nitrique NO?

Rép. : 8,5 *g*.

33. — On traite 6,36 *g* de cuivre par l'acide sulfurique concentré et chaud. On reprend par l'eau et l'on fait cristalliser. Calculer la masse des cristaux bleus de sulfate de cuivre $CuSO_4$, $5H_2O$ obtenus.

Rép. : 24,96 *g*.

34. — On chauffe ensemble, très fortement, un mélange intime à poids égaux de sulfure de cuivre Cu_2S et d'oxyde de cuivre CuO, pesant 31,84 *g* : volume du gaz sulfureux et masse du cuivre obtenus?

Rép. : 2,24 *l*; 25,44 *g*.

QUESTIONS D'ORAL

1. — Caractères de la fonction acide. Exemples.

2. — Expériences montrant le caractère acide de la solution chlorhydrique. Action de cette solution sur les métaux et en particulier sur le fer, l'aluminium et le cuivre. Interprétation ionique des réactions.

3. — Caractères de la fonction base. Exemples.

4. — Expériences mettant en évidence le caractère basique de la solution de soude. Action de cette solution sur un sel de fer, d'aluminium, de cuivre. Interprétation ionique des réactions.

5. — Action d'un acide sur un sel. Condition pour que la réaction se produise. Exemples précis.

6. — Définition d'un réducteur. Exemples. Indiquer des expériences où se manifeste le pouvoir réducteur du fer ou de l'aluminium. Écrire les réactions correspondantes.

7. — Citez quelques oxydants. Donner pour chaque corps une expérience montrant son caractère oxydant.

8. — Propriétés chimiques de l'aluminium.

9. — Action des acides sur l'aluminium. Action des bases sur les sels d'aluminium.

10. — Action de l'ammoniaque sur les sels d'aluminium, de fer et de cuivre. Préciser la nature des produits obtenus avec peu d'ammoniaque et avec un excès d'ammoniaque.

11. — Propriétés chimiques du fer.

12. — Action des acides sur le fer. Action des bases sur les sels de fer.

13. — Propriétés chimiques du cuivre.

14. — Action des acides sur le cuivre. Caractères des sels obtenus.

15. — Action de l'aluminium, du fer et du cuivre sur l'eau. Y a-t-il une de ces réactions ayant un intérêt industriel?

16. — Actions comparées de l'acide chlorhydrique sur l'aluminium, le fer et le cuivre.

17. — Action du carbone sur les oxydes d'aluminium, de fer et de cuivre.

18. — Écrire les réactions de l'acide sulfurique sur le fer et le cuivre. Préciser les conditions expérimentales de ces réactions.

19. — Comment identifier l'aluminium dans une solution de sulfate d'aluminium, le fer dans une solution de sulfate ferreux, le fer dans une solution de chlorure ferrique, le cuivre dans une solution de sulfate de cuivre?

20. — Indiquer les opérations à effectuer au laboratoire pour doser une solution d'acide chlorhydrique? Même question pour doser une solution de soude.

APPENDICE

HISTORIQUE DE LA FABRICATION DES ACIERS

Dès la fin du XVIIIe siècle, on savait passer de la fonte au fer par puddlage et du fer à l'acier par cémentation, mais ce dernier produit restait coûteux.

Préoccupé d'augmenter la portée des canons, l'Anglais BESSEMER songea tout naturellement à remplacer le bronze des pièces par l'acier qui, plus résistant, était capable de supporter, avec une usure moindre, des pressions plus élevées, et par suite d'assurer au projectile une vitesse initiale plus grande et une trajectoire mieux stabilisée. Il fut ainsi amené à se préoccuper de la fabrication de l'acier, et c'est alors qu'il eut cette idée très originale, consignée dans son brevet de 1853, de transformer la fonte en acier par un courant d'air traversant la masse métallique en fusion, afin de brûler l'excès de carbone. Bessemer fut soutenu par Napoléon III qui lui ouvrit les ateliers de l'État; en France, le premier convertisseur fut installé à Saint-Seurin (Dordogne), en 1859.

Voici comment le vicomte G. D'AVENEL, dans son livre « *Le Mécanisme de la Vie Moderne* » (Armand Colin, édit.) rend compte des progrès de la métallurgie :

« Il devait sembler éminemment paradoxal, à première vue, que de l'air froid pénétrant dans la fonte en fusion, pût en élever encore davantage la température. Comme il arrive toujours en pareil cas, la théorie scientifique du procédé ne fut faite qu'après que la pratique en eût été trouvée, à la suite de longs tâtonnements. Ces tâtonnements furent coûteux. L'inventeur (Bessemer) était riche; avant de réussir il mangea sept millions de francs-or en expériences, toute sa fortune et celle de son beau-frère, qui s'était associé à lui.

« Le gros du problème une fois résolu, Bessemer avait constaté que son fer, au cours de l'opération, conservait de l'oxyde dissous qui le rendait cassant. Il s'aperçut alors que, si les minerais employés par lui contenaient une proportion appréciable de manganèse, comme ceux de Suède par exemple, l'acier

était meilleur. De là lui vint l'idée d'ajouter du manganèse pur, importé d'Allemagne ou d'outre-mer, autant qu'il en faudrait pour que cette substance, plus oxydable que le fer, fît passer l'oxyde à l'état métallique et annihilât par là même ses inconvénients. Moyennant cette addition si simple de 7 *kg* de manganèse pour 1 000 *kg* de fonte, le succès fut complet.

« Pour la France, cependant, il n'était pas encore d'une très grande utilité parce que la plupart de nos minerais nationaux contenaient une notable quantité de phosphore. Les fontes phosphoreuses que l'on en tirait, le fer qui en provenait, étaient d'une valeur médiocre. Impossible d'en obtenir un acier marchand.

Telle était la situation lorsqu'en 1879 un pauvre clerc de notaire anglais, nommé Thomas, qui suivait à Londres des cours de métallurgie, trouva la formule pratique de déphosphoration des fontes, aidé dans la mise au point de sa nouvelle méthode métallurgique par son cousin, le chimiste Gilchrist. L'idée première appartenait à un de nos compatriotes, M. Gruner, professeur à l'Ecole des Mines de Paris, qui, dans ses ouvrages, l'avait plusieurs fois suggérée. Mais il n'avait pas construit d'appareil et toute la difficulté résidait dans l'application du principe scientifique.

« On savait déjà que la chaux, mélangée à la fonte phosphoreuse dans une proportion déterminée, accaparait la totalité du phosphore avec lequel elle se combinait, et dont l'acier se trouvait ainsi purgé. Mais en même temps, par une réaction chimique, cette chaux faisait fondre les briques qui formaient le revêtement intérieur du convertisseur. L'idée semblait excellente et impraticable. Un Français nommé Ponsard, qui avait essayé d'en tirer parti, venait d'échouer, lorsque Thomas imagina de remplacer la chemise de briques par un enduit de *dolomie*, sorte d'asphalte composée de goudron et de magnésie — qui doit son nom à un savant du premier Empire, le marquis de Dolomieu — et qui, n'offrant à la chaux aucune prise, est presque inaltérable. Le métal ainsi obtenu porte en langage technique le nom d'*acier basique*, tandis que celui de Bessemer est appelé *acide*. Mais tous deux se valent, et cette désignation de laboratoire ne sert qu'à distinguer leur fabrication.

« Informé de la découverte, M. Schneider se rendit aussitôt à Londres; il était cependant en retard de vingt-quatre heures. La veille, l'inventeur avait vendu l'exploitation de son procédé dans le nord de la France à un Belge. M. Tasquin, moyennant la faible somme de 50 livres sterling, — 1 250 francs-or, — sur laquelle il s'était immédiatement payé une bouteille de champagne et un paletot. Le président du Creusot acquis toutefois pour 25 000 francs-or le droit d'appliquer cette méthode dans ses usines mais, lorsqu'il s'agit de l'étendre aux districts de l'Est, MM. Schneider et de Wendel durent racheter 800 000 francs-or à M. Tasquin ce que celui-ci avait obtenu pour 1 250 francs-or.

Quant à M. Thomas, quoiqu'il soit mort jeune, quelques années plus tard, — il n'avait que vingt-huit ans en 1879, — succombant à la maladie de poitrine qui le minait, il eut le temps de profiter largement de son succès par la vente de divers brevets dans les deux mondes. En une seule région de l'Allemagne, la cession de son idée lui rapporta 3 millions de francs-or. De leur côté, les maîtres de forge qui surent assurer à leurs établissements, pour sa durée légale, le monopole de cette méthode tombée depuis dans le domaine public, n'eurent pas à regretter leur initiative. Le groupe métallurgique lorrain d'Hayange, en particulier, lui doit un prodigieux essor. »

Dans le même ouvrage, « *Le Mécanisme de la Vie Moderne* », le vicomte G. D'AVENEL décrit ainsi le passage de la fonte à l'acier :

« Grâce au nombre imposant des fourneaux allumés, il arrive à l'aciérie, à peu près toutes les vingt minutes, une bassine de 10 000 *kg* de fonte. Naguère on la versait directement dans le convertisseur; aujourd'hui, suivant une coutume importée d'Amérique, on procède à un mélange préalable; 10 bassines sont successivement vidées dans un vase qui contient 100 000 *kg* de fonte liquide. Comme un négociant de Bercy qui coupe dans ses foudres des vins de diverses provenances, ou mieux comme un grand agriculteur qui marie ensemble le lait des cinquante vaches de ses étables, l'industriel obtient un métal plus homogène, plus régulier, en rassemblant ainsi la traite brûlante de ses divers creusets.

« La fonte, soutirée ensuite et dosée par portions uniformes, va subir sa deuxième incarnation : sous une halle immense apparaissent, rangés le long du mur, à mi-hauteur, six ou sept obus gigantesques : ce sont les *convertisseurs*. Leur base semble une écumoire, percée d'une masse de petits trous, par lesquels entre le vent produit par une soufflerie dont la puissance est de 1 700 ch, correspondant à une poussée de 2*kg* par centimètre carré. La puissance de la soufflerie est assez grande pour que ce vase, dont le fond est ainsi troué, ne perde pas une goutte de la fonte qu'il contient; 11 500 *kg* de cette fonte, jointe à 2 000 *kg* de chaux et à 80 *kg* de manganèse, vont produire en quelques minutes 10 000 *kg* d'acier.

« Le convertisseur, pour recevoir son chargement, avait pris une position horizontale. Un coup de sifflet se fait entendre; il se redresse; on donne le vent. Tous les mouvements de ce mastodonte de fer lui sont imprimés par un mécanicien, immobile à ses côtés, à l'une des extrémités de la salle, devant un clavier de robinets, de leviers et de ressorts, qu'il pousse alternativement du bout du doigt suivant les signaux qui lui sont transmis. Le métal entre aussitôt en ébullition, sous l'action de l'oxygène de l'air, et pendant trois minutes un bruit terrible, tonitruant se fait entendre : c'est la combustion du silicium. A ce bruit se joint, durant les huit minutes suivantes, une flamme qui, par la gueule de l'appareil, s'échappe rugissante et tellement vive que, même en plein midi, les objets environnants projettent des ombres noires sur les murs de l'usine; c'est la combustion du carbone. Puis la flamme s'éteint, le bruit cesse; on ne voit plus sortir qu'une fumée rougeâtre, intense; c'est le phosphore qui brûle. Enfin l'appareil s'incline majestueusement vers nous, et, à ce moment, il en sort un bouquet de feu d'artifice, un éventail formidable d'étincelles. L'opération est terminée; une autre recommencera tout à l'heure dans le convertisseur voisin.

« Celle-ci a duré en tout quatorze à quinze minutes, avec une précision mathématique. Si on la prolongeait davantage, on brûlerait le fer, il y aurait perte: si l'on cessait trop tôt, l'acier serait imparfait. Cet acier liquide est immédiatement versé dans les lingotières, sorte de moules d'une fonte spécialement préparée pour cette destination.

« Quant au résidu, de 3 500 *kg* environ, demeuré dans la cornue, il représente maintenant une richesse : ce sont les scories de déphosphoration, avidement recueillies par l'agriculture pour qui elles sont un engrais de premier ordre. Ces blocs immenses seront broyés en une poussière assez fine pour que les plantes auxquelles on l'offrira puissent absorber vite, et sans en rien perdre,

sa teneur en phosphore. Quelques aciéries se livrent elles-mêmes à ce travail de mouture; la plupart vendent leurs scories phosphoreuses à des intermédiaires qui, pour en tirer profit, ont fait à l'envi les uns et les autres une publicité avantageuse aux détenteurs de cet engrais. Si bien que ce phosphore, naguère odieux aux industriels de la métallurgie, non seulement ne les gêne plus, mais leur rapporte. Les 2 000 *kg* de chaux introduite dans le convertisseur n'ont coûté que 38 francs-or. Les 3 500 *kg* de scories phosphoreuses sont vendues, brutes, environ 80 francs-or. Ici d'ailleurs le bénéfice du maître de forges n'est qu'apparent; le gain réel est pour l'ensemble des consommateurs. »

G. D'AVENEL.

I. — TABLEAU RÉCAPITULATIF DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET MÉCANIQUES DES MÉTAUX ÉTUDIÉS

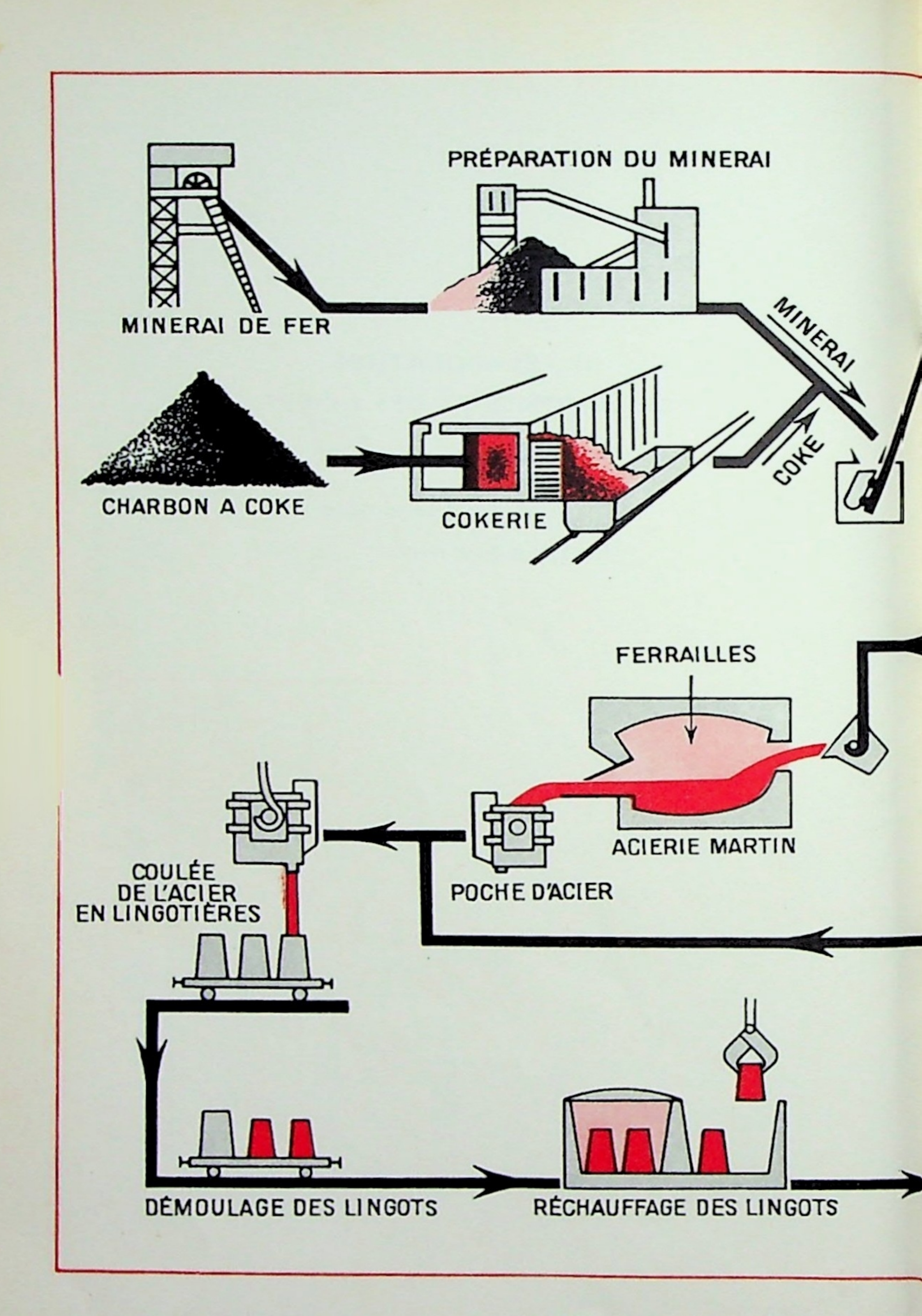
Propriétés	**Aluminium**	**Fer**	**Cuivre**
Fusion	660 °C	1 530 °C	1 083 °C
Ébullition	2 200 °C	3 000 °C	2 330 °C
Masse volumique	**2,7** g/cm³	7,85 g/cm³	8,9 g/cm³
Charge de rupture R	15 kgf/mm²	30 kgf/mm²	21 kgf/mm²
Malléabilité	très malléable	très malléable	très malléable
Ductilité	très ductile	très ductile	très ductile
Alliages	duralumin bronze d'Al.	fontes aciers	laitons bronzes

III. - ÉLABORATION DE LA FONTE ET DES ACIERS

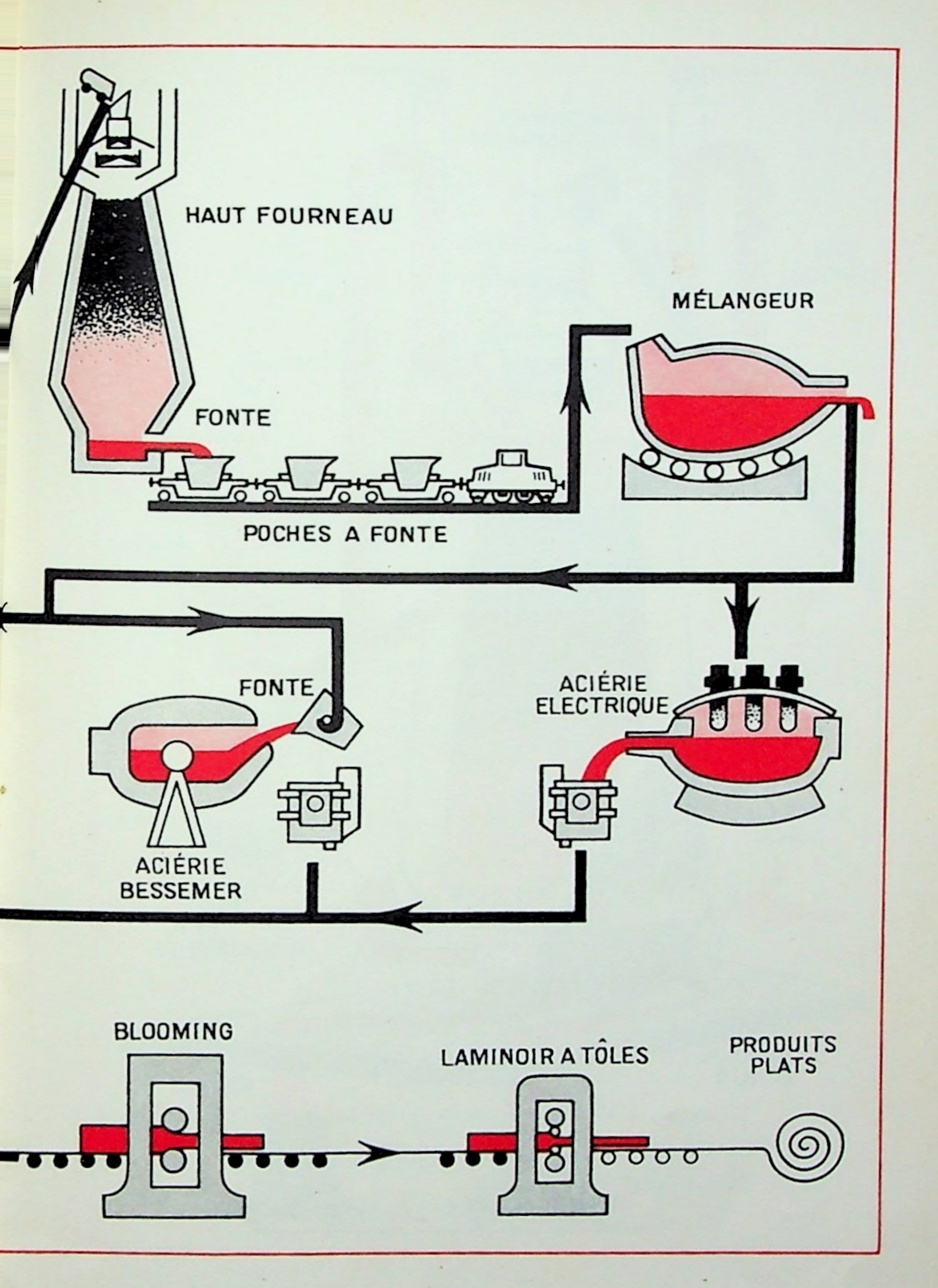
I. - Schéma d'ensemble

II. - Haut-fourneau

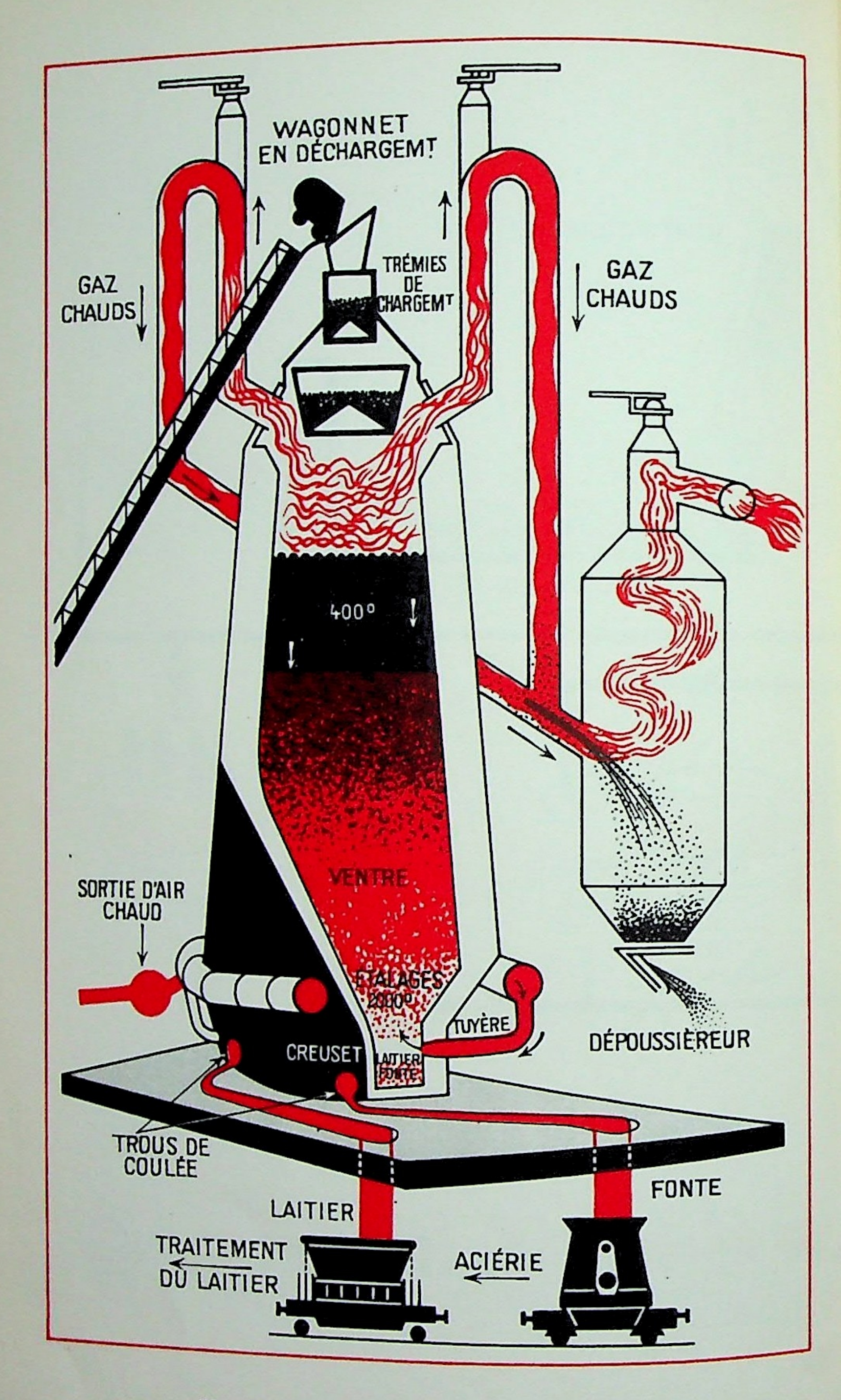
(*Illustrations d'après documents obligeamment communiqués par la "Sidérurgie Française"*)



I. - Schéma d'ensemble de la fa



ication de la fonte et des aciers.



II. - Haut-fourneau et ses annexes.

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRALITÉS

DEUXIÈME PARTIE

MÉTAUX

LIBRAIRIE MASSON ET Cie
Paris — N° 3290.
Dépôt légal : 3e trim. 1959.

Imprimé en France

BRODARD-TAUPIN
Imprimeur-Relieur.
Coulommiers-Paris
N° 54505-6-1959.